

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003)

PCT

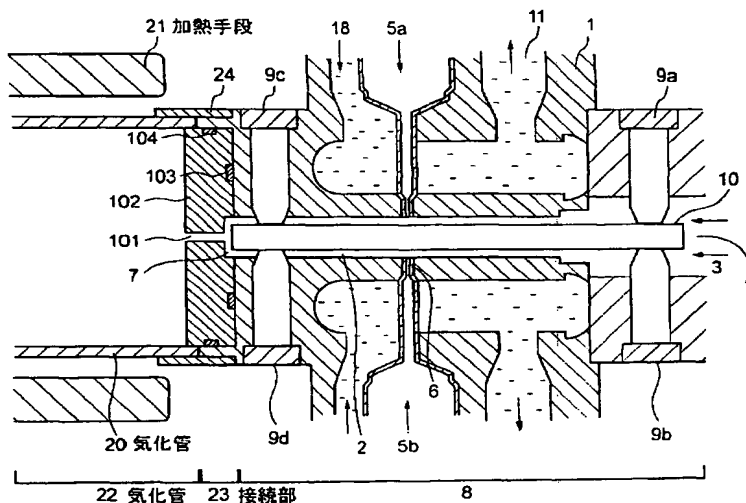
(10) 国際公開番号  
WO 03/079421 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/205, 21/31, C23C 16/44 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03270 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢元 久良 (YAMOTO, Hisayoshi) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号 株式会社ワコム電創内 Tokyo (JP). 深川 満 (KUSUHARA, Masaki) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号 株式会社ワコム電創内 Tokyo (JP).  
(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 18 日 (18.03.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 福森 久夫 (FUKUMORI, Hisao); 〒102-0074 東京都千代田区九段南4丁目5番11号 富士ビル2階 Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ: 特願2002-75258 2002 年 3 月 18 日 (18.03.2002) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社渡邊商行 (KABUSHIKI KAISHA WATANABE SHOKO) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF DEPOSITING CVD THIN FILM

(54) 発明の名称: CVD 薄膜堆積の方法



20...VAPORIZATION PIPE  
21...HEATING MEANS  
22...VAPORIZATION PIPE  
23...CONNECTION ZONE

(57) Abstract: A method of depositing a CVD thin film that can be used without clogging or the like for a prolonged period of time, and that enables stable supply of raw materials to a reaction zone. A method of depositing a CVD thin film, comprising passing a solution of CVD raw material and a gas through a vaporizer into a CVD chamber for an appropriate period of time so as to form a given CVD thin film, characterized in that, after the passage of the period, the gas from an outlet of the vaporizer is switched to an exhaust side while only a solvent capable of dissolving attachments to the vaporizer is passed through the vaporizer.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能なCVD薄膜堆積の方法を提供すること。CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流して、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、該所定の時間が経過したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替え、気化器に付着した付着物を溶解し得る溶剤のみを該気化器に流すことを特徴とする。

## 明細書

## CVD 薄膜堆積の方法

## 5 技術分野

本発明は、例えばMOCVDなどのCVD薄膜堆積の方法に関する。

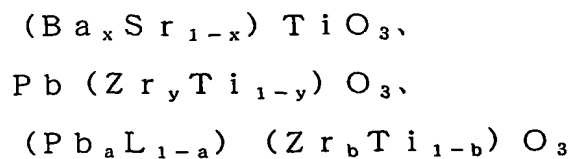
## 背景技術

DRAMの開発において問題となるのは、微細化にともなう記憶キャパシタンスである。

- 10 ソフトエラーなどの点からはキャパシタンスは前の世代と同程度が要求されるため何らかの対策を必要としている。この対策として1Mまでのセル構造はプレーナ構造であったものが、4Mからスタック構造、トレンチ構造と称される立体構造が取り入れられ、キャパシタ面積の増加を図ってきた。また誘電膜も基板Siの熱酸化膜からポリSi上で熱酸化膜とCVD窒化膜を積層する膜（この積層された膜を一般にON膜という。）が採用された。16MDRAMでは、さらに容量に寄与する面積を増加させるため、スタック型では側面を利用する立体型、プレートの裏面も利用するフィン型などが取り入れられた。

- しかし、このような立体構造ではプロセスの複雑化による工程数の増加ならびに段差の増大による歩留りの低下が問題視され、256Mビット以降の実現は困難であるとされている。そのため現在のDRAMの構造を変えずに更に集積度を増加させるための1つの道として、キャパシタンスの誘電体は高い誘電率のものに切り替えていく方法が考え出された。そして、誘電率の高い誘電体薄膜として $Ta_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $HfO_2$ などが高誘電率単金属常誘電体酸化物の薄膜がまず注目された。それぞれの比誘電率は $Ta_2O_5$ が28、 $Y_2O_3$ が16、 $HfO_2$ が24程度であり、 $SiO_2$ の4～7倍である。

- しかし256MDRAM以降での適用には、立体キャパシタ構造が必要である。これらの酸化物よりさらに高い比誘電率をもち、DRAMへの適用が期待される材料として、



の3種類が有力視されている。

また、超電導材料と非常によく似た結晶構造を持つBi系の層状構造は高誘電率を有し、強誘電体特性の自己分極を持ち、不揮発性メモリーとして優れている点から、近年大きく注目されている。

一般に $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ 強誘電体薄膜形成は、実用的かつ将来性のあるMOCVD（有機金属気相成長）法で行われている。

強誘電体薄膜の原料は、例えば、3種類の有機金属錯体 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 及び $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ であり、それぞれTHF（テトラヒドロフラン）、ヘキサンその他の溶剤に溶かし、原料溶液として使用されている。 $\text{Sr}(\text{Ta}(\text{OEt})_6)_2$ や、 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ もヘキサンその他の溶剤に溶かし、原料溶液として使用されている。なお、DPMはジピバロイメタンの略である。

それぞれの材料特性を表1に示す。

（表1）

強誘電体薄膜の原材料の特性

	沸点（℃）／圧力（mmHg）	融点（℃）
$\text{Sr}(\text{DPM})_2$	231／0.1	210
$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	130／0.1	80
$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	118／0.1	22
THF	67	-109
$\text{Sr}(\text{Ta}(\text{OEt})_6)_2$	176／0.1	130
$\text{Bi}(\text{OtAm})_3$	87／0.1	90

MOCVD法に用いる装置は、 $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ 薄膜原料を気相反応及び表面反応させ成膜を行わせる反応部、 $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ 薄膜原料並びに酸化剤を反応部へ供給する供給部から構成される。

そして、供給部は薄膜原料を気化させるための気化器が設けられている。

従来、気化器に関する技術としては、図16に示す各方法が知られている。図16(a)

に示すものはメタルフィルター式と称されるものであり、周囲に存在する気体と  $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$  強誘電体薄膜原料溶液との接触面積を増加させる目的で用いられたメタルフィルターに、所定の温度に加熱された原料溶液を導入することにより気化を行う方法である。

しかし、この技術においては、数時間の気化でメタルフィルターが目詰まりを起すので、  
5 長期使用に耐えられないという問題を有している。その原因は、溶液が加熱され気化温度の低いものから蒸発するためであると本発明者は推測した。

図16 (b) は原料溶液に  $30 \text{ kgf/cm}^2$  の圧力をかけて  $10 \mu\text{m}$  の細孔から原料溶液を放出させ膨張によって原料溶液を気化させる技術である。

しかし、この技術においては、数時間の使用により細孔が詰まり、やはり長期の使用に  
10 耐えられないという問題を有している。

また、原料溶液が、複数の有機金属錯体の混合溶液、例えば、 $\text{Sr(DPM)}_2/\text{THF}$  と  $\text{Bi(C}_6\text{H}_5)_3/\text{THF}$  と  $\text{Ta(OC}_2\text{H}_5)_5/\text{THF}$  の混合溶液であり、この混合溶液を加熱によって気化する場合、蒸気圧の最も高い溶剤（この場合  $\text{THF}$ ）がいち早く気化し、加熱面上には有機金属錯体が析出付着するため反応部への安定な原料供給がで  
15 きないという問題が生ずる。図1に示すこれらの方法は全て液体又はミスト状態に於いて溶剤の蒸発又は変化しうる熱量が加えられてしまう。

さらに、MOCVDにおいて、均一性に優れた膜を得るためには原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることが要請される。しかし、上記従来技術では必ずしもかかる要請に応えきれていない。

20 かかる要請に応えるべく、本発明者は、別途、次なる技術を提供している。

すなわち、図15に示す通り、

①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、

25 気化部よりの輻射熱により原料ガスに分散部内で熱エネルギーが加わらない様に冷却された輻射熱防止噴出部、を有する分散部と；

②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；気化部よりの輻射熱によ

り原料ガスに分散部内で熱エネルギーが加わらぬ用を有するMOCVD用気化器である。

この技術は、従来に比べ目詰まりが極めて少なく、長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能なMOCVD用気化器である。

また、この技術は、予め加熱された酸素の導入口が、気化部下流に設けられている。

5      しかし、この技術によってもまだ、ガスの通路に結晶の析出がみられ、目詰まりが生じることがある。

また、形成された膜中には大量の炭素（30～40at%）が含有されている。この炭素を除去するためには成膜後高温においてアニールを行う（例：800℃、60分、酸素雰囲気）必要が生じてしまう。

10      さらに成膜を行う場合においては、組成比のバラツキが大きく生じてしまう。

本発明は、目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であるCVD薄膜堆積の方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

15      本発明は、CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流して、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、該所定の時間が経過したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替え、気化器に付着した付着物を溶解し得る溶剤（以下「クリーニング溶剤」という）のみを該気化器に流すことを特徴とするCVD薄膜堆積の方法である。

20      本発明は、CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流して、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、該所定の時間が経過したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替え、気化器に付着した付着物を溶解し得る溶剤のみを気化器に流して気化器をクリーニングするとともに、

25      上記クリーニングを行う際に、並行してCVDチャンバーにおいては、所定の薄膜を形成した基板を取り出し、さらに新たな基板をCVDチャンバーに投入する作業を行うことを特徴とするCVD薄膜堆積の方法である。

本発明は、CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流して、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、

所定の時間が経過したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替えて薄膜堆積を中断

するとともに、新たなCVD原料溶液の種類と流量に変更し、

新たなCVD原料溶液流量の和（容積）が、CVD原料溶液切り替えバルブから気化器にいたるまでの配管容量の1倍ないし2倍を越えたら、新たなCVD原料溶液とガスを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流して、薄膜堆積を再開し、組成が異なる2種のCVD薄膜を形成することを特徴とするCVD薄膜堆積の方法である。

本発明は、CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流して、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、

所定の時間が経過したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替えて薄膜堆積を中断するとともに、直ちに新たなCVD原料溶液の種類と流量に変更し第1操作と、

新たなCVD原料溶液流量の和（容積）が、CVD原料溶液切り替えバルブから気化器にいたるまでの配管容量の1倍ないし2倍を越えたら、新たなCVD原料溶液とガスを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流して、薄膜堆積を再開し、組成が異なる第2のCVD薄膜を形成する第2操作とを繰り返して、2種以上のCVD薄膜を連続して形成することを特徴とするCVD薄膜堆積の方法である。

本発明は、CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流して、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、

所定の時間が経過したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替えて薄膜堆積を中断するとともに、直ちに新たなCVD原料溶液の種類と流量に変更し、更に基板温度・反応圧力を変更し、

新たなCVD原料溶液流量の和（容積）が、CVD原料溶液切り替えバルブから気化器にいたるまでの配管容量の1倍ないし2倍を越えたら、新たなCVD原料溶液とガスを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流して、薄膜堆積を再開し、組成が異なる第2のCVD薄膜を形成する第2操作とを繰り返して、2種以上のCVD薄膜を連続して形成することを特徴とするCVD薄膜堆積の方法である。

前記クリーニング溶剤は、CVD原料の溶媒であることが好ましい。新たなクリーニング溶剤を用意することなくバルブの切り替えだけでクリーニングを行うことができる。

前記クリーニング溶媒は、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタン、デカンの1種以上であることが好ましい。これらの薬品はMOCVDにおける気化器の付着を容易に防止することが可能となる。

CVD原料溶液切り替えバルブから気化器に至る配管容量は、できるだけ少なくすることが好ましい。例えば、図26、図27に示すように設計することが好ましい。

特に、クリーニング溶剤の流量を( $X\text{ cc/min.}$ )とした時に $8X\text{ cc}$ 以下とすることが好ましく、 $2X\text{ cc}$ 以下とすることがより好ましく、 $X\text{ cc}$ 以下とすることが更に

5 好ましい。かかる範囲とすることにより、切り替えを極めて迅速に行うことができる。

本発明における気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

10 原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

該ガス通路を冷却するための手段と、

を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された  
気化管と、

15 該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、霧化された原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化  
させるための気化部と；

を有し、

20 該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設けたことを特徴とする。

本発明の気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

25 原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された  
気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、



を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

- 5      ③前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、

該ロッドは、その外周の気化器側に1又は2以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状或いは円錐状中空部に挿入され、

- 10      ④ 該ガス出口の外側に、ガス出口側に細孔を有し、気化器側に向かい内径がテーパ形状に広がる冷却された輻射防止部を設けたことを特徴とするものが好適である。

本発明における気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

- 15      原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

該ガス通路を冷却するための手段と、

を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

- 20      該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

- 25      前記ガス導入口からキャリアガスとして、ArまたはN<sub>2</sub>、ヘリウム等に僅かな酸化性ガスを添加し導入する方法又は噴出部直近の一次酸素供給口より酸化性ガス又はその混合ガスを導入し得るようにしたことを特徴とするものが好適である。

本発明における気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、  
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、  
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、  
該ガス通路を冷却するための手段と、

5   を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された  
気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

10   前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるため  
の気化部と；

を有し、

該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、

前記ガス導入口からキャリアガスと酸化性ガスとを導入し得るようにしたことを特徴

15   とするものが好適に用いられる。

本発明における気化方法は、ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向け  
て高速のキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ガスと  
し、次いで、該原料ガスを気化部に供給し気化させる気化方法において、キャリアガス中  
に酸素を含有せしめておくことを特徴とするものが好適である。

20   本発明における気化器は、

原料溶液を供給する複数の溶液通路と、

該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、

一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、

該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キ

25   ャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、

該供給通路を冷却するための冷却手段と、

が形成されていることを特徴とするものが好適である。

上記気化器における分散器は、

原料溶液を供給する複数の溶液通路と、

- 該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、  
一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、  
該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、
- 5 該供給通路を冷却するための冷却手段と、  
が形成されている分散器と、  
一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記分散器の出口に接続された気化管と、  
該気化管を加熱するための加熱手段と、
- 10 を有し、  
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；  
を有し、  
該出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設けたことを特徴とするものが好適である。
- 15
- 図面の簡単な説明
- 図 1 は、実施例 1 に係る MOCVD 用気化器の要部を示す断面図である。  
図 2 は、実施例 1 に係る MOCVD 用気化器の全体断面図である。  
図 3 は、MOCVD のシステム図である。
- 20 図 4 は、リザーブタンクの正面図である。  
図 5 は、実施例 2 に係る MOCVD 用気化器の要部を示す断面図である。  
図 6 は、実施例 3 に係る MOCVD 用気化器の要部を示す断面図である。  
図 7 は、(a)，(b) とともに、実施例 4 に係り、MOCVD 用気化器のガス通路の変形例を示す断面図である。
- 25 図 8 は、実施例 5 に係る MOCVD 用気化器を示す断面図である。  
図 9 は、実施例 5 に係る MOCVD 用気化器に使用するロッドを示し、(a) は側面図 (b) は X-X 断面図、(c) は Y-Y 断面図である。  
図 10 は、図 9 (a) の変形例を示す側面図である。  
図 11 は、実施例 6 における実験結果を示すグラフである。

図 1 2 は、実施例 8 を示す側断面図である。

図 1 3 は、実施例 8 のガス供給システムを示す概念図である。

図 1 4 は、実施例 9 を示す断面図である。

図 1 5 は、直近の従来技術を示す断面図である。

5 図 1 6 は、(a), (b) とともに従来の MOCVD 用気化器を示す断面図である。

図 1 7 は、S B T 薄膜の結晶化特性を示すグラフである。

図 1 8 は、結晶化した S B T 薄膜の分極特性を示すグラフである。

図 1 9 は、気化器の詳細図である。

図 2 0 は、気化器の全体図である。

10 図 2 1 は、気化器を用いる S B T 薄膜 C V D 装置の例を示す図である。

図 2 2 は、成膜装置例を示す断面図である。

図 2 3 は、図 2 2 において用いられ熱媒体循環の構成を示す図である。

図 2 4 は、C V D 原料溶液切り替えバルブから気化器に至る配管容量を最小になるよう設計した、溶液気化式 C V D 装置例 1

15 図 2 5 は、C V D 原料溶液切り替えバルブから気化器に至る配管容量を最小になるよう設計した、溶液気化式 C V D 装置例 2

図 2 6 は、配管容量を最小にする設計を行った、C V D 原料溶液切り替えバルブの設計例

図 2 7 は、配管容量を最小にする設計を行った、容器バルブの設計例

20 (符号の説明)

1 分散部本体、

2 ガス通路、

3 キャリアガス、

4 ガス導入口、

25 5 原料溶液、

6 原料供給孔、

7 ガス出口、

8 分散部、

9 a, 9 b, 9 c, 9 d ピス、

- 1 0 ロッド、
- 1 8 冷却するための手段（冷却水）、
- 2 0 気化管、
- 2 1 加熱手段（ヒータ）、
- 5 2 2 気化部、
- 2 3 接続部、
- 2 4 継手、
- 2 5 酸素導入手段（一次酸素（酸化性ガス）供給口、）、
- 2 9 原料供給入口、
- 10 3 0 a, 3 0 b, 3 0 c, 3 0 d マスフローコントローラ、
- 3 1 a, 3 1 b, 3 1 c, 3 1 d バルブ、
- 3 2 a, 3 2 b, 3 2 c, 3 2 d リザーブタンク、
- 3 3 キャリアガスボンベ、
- 4 2 排気口、
- 15 4 0 バルブ、
- 4 4 反応管、
- 4 6 ガスパック、
- 5 1 テーパー、
- 7 0 溝、
- 20 1 0 1 細孔、
- 1 0 2 輻射防止部、
- 2 0 0 酸素導入手段（2次酸素（酸化性ガス）、キャリア供給口、）、
- 3 0 1 上流環、
- 3 0 2 下流環、
- 25 3 0 3 a, 3 0 3 b 熱伝達路、
- 3 0 4 熱交換板、
- 3 0 4 a ガス通気孔ガスノズル、
- 3 0 6 排気口、
- 3 0 8 オリフィス、

- 3 1 2 基板加熱ヒータ、
- 3 2 0 熱媒体入口、
- 3 2 1 熱媒体出口、
- 3 9 0 入熱媒体、
- 5 3 9 1 出熱媒体、
- 3 1 0 0 シリコン基板、

発明を実施するための最良の形態

(実施例 1)

- 10 図 1 に実施例 1 に係る MOCVD 用気化器を示す。

本例では、分散部を構成する分散部本体 1 の内部に形成されたガス通路 2 と、ガス通路 2 に加圧されたキャリアガス 3 を導入するためのガス導入口 4 と、

ガス通路 2 を通過するキャリアガスに原料溶液 5 を供給し、原料溶液 5 をミスト化するための手段（原料供給孔） 6 と、

- 15 ミスト化された原料溶液 5 を含むキャリアガス（原料ガス）を気化部 2 2 に送るためのガス出口 7 と、

ガス通路 2 内を流れるキャリアガスを冷却するための手段（冷却水） 1 8 と、を有する分散部 8 と、

一端が MOCVD 装置の反応管に接続され、他端が分散部 8 のガス出口 7 に接続された

- 20 気化管 2 0 と、

気化管 2 0 を加熱するための加熱手段（ヒータ） 2 1 と、

を有し、前記分散部 8 から送られてきた、原料溶液が分散されたキャリアガスを加熱して気化させるための気化部 2 2 と、

を有し、

- 25 ガス出口 7 の外側に細孔 1 0 1 を有する輻射防止部 1 0 2 を設けてある。

以下実施例をより詳細に説明する。

図に示す例では、分散部本体 1 の内部は円筒状の中空部となっている。該中空部内にロッド 1 0 がはめ込まれており、分散部本体の内壁とロッド 1 0 とによりガス通路 2 が形成されている。なお、中空部は円筒状に限らず、他の形状でもよい。例えば円錐状が好まし

い。円錐状の中空部の円錐の角度としては、 $0 \sim 45^\circ$  が好ましく、 $8 \sim 20^\circ$  がより好ましい。他の実施例においても同様である。

5      なお、ガス通路の断面積は $0.10 \sim 0.5 \text{ mm}^2$  が好ましい。 $0.10 \text{ mm}^2$  未満では加工が困難である。 $0.5 \text{ mm}^2$  を超えるとキャリアガスを高速化するために高圧のキャリアガスを大流量用いる必要が生じてしまう。

大流量のキャリアガスを用いると、反応チャンバーを減圧（例： $1.0 \text{ Torr}$ ）に維持するために、大容量の大型真空ポンプが必要になる。排気容量が、 $1 \text{ 万リットル/min. (at, 1.0 Torr)}$  を超える真空ポンプの採用は困難であるから、工業的な実用化を図るためには、適正な流量即ちガス通路面積 $0.10 \sim 0.5 \text{ mm}^2$  が好ましい。

10      このガス通路 2 の一端にはガス導入口 4 が設けられている。ガス導入口 4 にはキャリアガス（例えば $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ ）源（図示せず）が接続されている。

分散部本体 1 のほぼ中央の側部には、ガス通路 2 に連通せしめて原料供給孔 6 を設けてあり、原料溶液 5 をガス通路 2 に導入して、原料溶液 5 をガス通路 2 を通過するキャリアガスに原料溶液 5 を分散させ原料ガスとすることができる。

15      ガス通路 2 の一端には、気化部 22 の気化管 20 に連通するガス出口 7 が設けられている。

分散部本体 1 には、冷却水 18 を流すための空間 11 が形成されており、この空間内に冷却水 8 を流すことによりガス通路 2 内を流れるキャリアガスを冷却する。あるいはこの空間の代わりに例えばペルチェ素子等を設置し冷却してもよい。分散部 8 のガス通路 2 内  
20      は気化部 22 のヒータ 21 による熱影響を受けるためガス通路 2 内において原料溶液の溶剤と有機金属錯体との同時気化が生ずることなく、溶剤のみの気化が生じてしまう。そこで、ガス通路 2 内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを冷却することにより溶剤のみの気化を防止する。特に、原料供給孔 6 より下流側の冷却が重要であり、少なくとも原料供給孔 6 の下流側の冷却を行う。冷却温度は、溶剤の沸点以下の温度である。例えば、  
25      THF の場合  $67^\circ\text{C}$  以下である。特に、ガス出口 7 における温度が重要である。

本例では、さらに、ガス出口 7 の外側に細孔 101 を有する輻射防止部 102 を設けてある。なお、103、104 は Oリングなどのシール部材である。この輻射防止部 102 は、例えば、テフロン（登録商標）、ステンレス、セラミックなどにより構成すればよい。また、熱伝導性の優れた材料により構成することが好ましい。

本発明者の知見によれば、従来技術においては、気化部における熱が、輻射熱としてガス出口 7 を介してガス通路 2 内におけるガスを過熱してしまう。従って、冷却水 1 8 により冷却したとしてもガス中の低融点成分がガス出口 7 近傍に析出してしまう。

輻射防止部は、かかる輻射熱がガスに伝播することを防止するための部材である。従って、細孔 1 0 1 の断面積は、ガス通路 2 の断面積より小さくすることが好ましい。1 / 2 以下とすることが好ましく、1 / 3 以下とすることがより好ましい。また、細孔を微小化することが好ましい。特に、噴出するガス流速が亜音速となる寸法に微小化することが好ましい。

また、前記細孔の長さは、前記細孔寸法の 5 倍以上であることが好ましく、1 0 倍以上であることがより好ましい。

また、分散部を冷却することにより、長期間にわたる使用に対してもガス通路内（特にガス出口）における炭化物による閉塞を生ずることがない。

分散部本体 1 の下流側において、分散部本体 1 は気化管 2 0 に接続されている。分散部本体 1 と気化管 2 0 との接続は継手 2 4 により行われ、この部分が接続部 2 3 となる。

全体図を図 2 に示す。気化部 2 2 は気化管 2 0 と加熱手段（ヒータ）2 1 とから構成される。ヒータ 2 1 は気化管 2 0 内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを加熱し気化させるためのヒータである。ヒータ 2 1 としては、従来は円筒型ヒータやマントルヒータを気化管 2 0 の外周に貼り付けることにより構成するが、気化管の長さ方向に対して、均一な温度になるよう加熱するには、熱容量が大きい液体や気体を熱媒体に用いる方法が最も優れていたため、これを採用した。

気化管 2 0 としては、例えば SUS 3 1 6 L などのステンレス鋼を用いることが好ましい。気化管 2 0 の寸法は、気化ガスの温度が、十分に加熱される長さに、適宜決定すればよいが、例えば、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  原料溶液 0. 0 4 c c m を気化する場合には、外径 3 / 4 インチ、長さ数百 mm のものを用いればよい。

気化管 2 0 の下流側端は M O C V D 装置の反応管に接続されるが、本例では気化管 2 0 に酸素供給手段として酸素供給口 2 5 を設けてあり、所定の温度に加熱された酸素をキャリアガスに混入せしめ得るようにしてある。

まず、気化器への原料溶液の供給について述べる。



図 3 に示すように、原料供給口 6 には、それぞれ、リザーブタンク 3 2 a, 3 2 b, 3 2 c, 3 2 d が、マスフローコントローラ 3 0 a, 3 0 b, 3 0 c, 3 0 d 及びバルブ 3 1 a, 3 1 b, 3 1 c, 3 1 d を介して接続されている。

また、それぞれのリザーブタンク 3 2 a, 3 2 b, 3 2 c, 3 2 d にはキャリアガスボンベ 3 3 に接続されている。

リザーブタンクの詳細を図 4 に示す。

リザーブタンクには、原料溶液が充填されており、それぞれのリザーバタンク（内容積 3 0 0 c c、S U S 製に例えば 1. 0 ~ 3. 0 k g f / c m<sup>2</sup> のキャリアガス（例えば不活性ガス A r, H e, N e）を送り込む。リザーブタンク内はキャリアガスにより加圧されるため、原料溶液は溶液と接している側の管内を押し上げられ液体用マスフローコントローラ（S T E C 製、フルスケール流量 0. 2 c c / m i n）まで圧送され、ここで流量が制御され、気化器の原料供給入口 2 9 から原料供給孔 6 に輸送される。

マスフローコントローラで一定流量に制御されたキャリアガスによって反応部へ輸送される。同時にマスフローコントローラ（S T E C 製、フルスケール流量 2 L / m i n）で一定流量に制御された酸素（酸化剤）も反応部へ輸送する。

原料溶液は、溶剤である T H F その他の溶媒に常温で液体または固体状の有機金属錯体を溶解しているため、そのまま放置しておくと T H F 溶剤の蒸発によって有機金属錯体が析出し、最終的に固形状になる。したがって原液と接触した配管内が、これによって配管の閉塞などを生ずることが想定される。よって配管の閉塞を抑制するためには、成膜作業終了後の配管内および気化器内を T H F その他の溶媒で洗浄すればよいと考え、洗浄ラインを設けてある。洗浄は、原料容器交換作業も含め容器出口側より気化器までの区間とし、各作業に適合した部分を溶剤にて洗い流すものである。

バルブ 3 1 b, 3 1 c, 3 1 d を開とし、リザーブタンク 3 2 b, 3 2 c, 3 2 d 内にキャリアガスを圧送した。原料溶液は、マスフローコントローラ（S T E C 製フルスケール流量 0. 2 c c / m i n）まで圧送され、ここで流量が制御され、溶液原料を気化器の原料供給孔 6 に輸送される。

一方、キャリアガスを気化器のガス導入口から導入した。供給口側の最大圧力は 3 k g f / c m<sup>2</sup> 以下とすることが好ましく、このとき通過可能な最大流量はおよそ 1 2 0 0 c c / m i n であり、ガス通路 2 の通過流速は百数十 m / s まで達する。

- 気化器のガス通路 2 を流れるキャリアガスに原料供給孔 6 から原料溶液が導入すると原料溶液はキャリアガスの高速流により切断され、超微粒子化される。その結果原料溶液はキャリアガス中に超微粒子状態で分散する。原料溶液が超微粒子状態で分散したキャリアガス（原料ガス）は高速のまま気化部 22 に霧化され放出される。ガス通路と原料供給孔が形成する角度を最適化する。キャリア流路と原料溶液導入口が鋭角（30 度）の場合、溶液はガスに引かれる。90 度以上であれば、溶液はガスに押される。溶液の粘度・流量から、最適な角度が決まる。粘度や流量が大きい場合は、より鋭角にすることによって、溶液が円滑に流れる。ヘキサンを溶媒に用いて、S B T 膜を形成する場合、粘度・流量ともに小さいため、約 84 度が好ましい。
- 一定流量に制御された 3 種の原料溶液は、それぞれの原料供給入口 29 を介して原料供給孔 6 からガス通路 2 に流入し、高速気流となったキャリアガスとともにガス通路を移動した後、気化部 22 に放出される。分散部 8 においても、原料溶液は気化部 22 からの熱によって加熱され T H F などの溶剤の蒸発が促進されるため、原料供給入口 29 から原料供給孔 6 までの区間及びガス通路 2 の区間を水その他の冷媒によって冷却する。
- 分散部 8 から放出された、キャリアガス中に微粒子状に分散した原料溶液は、ヒータ 21 によって所定の温度に加熱された気化管 20 内部を輸送中に気化が促進され M O C V D の反応管に到達する直前に設けられた酸素供給口 25 からの所定の温度に加熱された酸素の混入によって混合気体となり、反応管に流入する。なお、本例では、成膜に代え気化ガスの反応形態の解析を行うことにより評価した。
- 排気口 42 から真空ポンプ（図示せず）を接続し、約 20 分間の減圧操作により反応管 44 内の水分などの不純物を取り除き、排気口 42 下流のバルブ 40 を閉じた。
- 気化器に冷却水を約 400 cc/min で流した。一方、3 kgf/cm<sup>2</sup> のキャリアガスを 495 cc/min で流し、反応管 44 内をキャリアガスで十分満たした後、バルブ 40 を開放した。ガス出口 7 における温度は 67℃ より低かった。
- 気化管 20 内を 200℃、反応管 44 からガスパック 46 までの区間及びガスパックを 100℃、反応管 44 内を 300℃～600℃ に加熱した。
- リザーブタンク内をキャリアガスで加圧し、マスフローコントローラで所定の液体を流した。

S r (D P M)<sub>2</sub>、B i (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、T a (O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>、T H F をそれぞれ 0.0

4 c c / m i n、0.08 c c / m i n、0.08 c c / m i n、0.2 c c / m i n の流量で流した。

20分後ガスバック46直前のバルブを開きガスバック46内に反応生成物を回収し、ガスクロマトグラフにて分析し、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物が一致するかどうかを調べた。その結果、本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物はよく一致した。

また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した。その結果、炭化物の付着量はごくわずかであり、図14に示す装置を用いた場合よりさらに少なかった。

10    なお、溶媒に膜原料となる金属を混合あるいは溶解させ原料溶液とした場合、該原料溶液は、金属は錯体となり、液体／液体状態（完全溶媒液）となるのが一般的である。しかし、本発明者は原料溶液を綿密に調べたところ、必ずしも金属錯体はバラバラの分子状態のものとはならず、金属錯体そのものが溶媒中で、1～100nmの大きさの微粒子として存在する場合もあり、固体／液体状態として一部存在する場合もあることを知見した。

15    気化時の目詰まりはかかる状態の原料溶液の時に特に生じやすいと考えられるが、本発明の気化器を用いた場合には、かかる状態の原料溶液の場合であっても目詰まりは生じない。

また、原料溶液の保存する溶液中では、微粒子がその重力のために底部に沈降しやすい。そこで、底部を加熱（あくまでも溶媒の蒸発点以下に）することにより保存溶液内において対流を生じせしめ微粒子を均一分散せしめることが目詰まり防止上好ましい。また、底部を加熱するとともに容器上面の側面は冷却することがより好ましい。もちろん溶剤の蒸発温度以下の温度で加熱を行う。

20    なお、気化管上部領域の加熱熱量が下流領域の加熱熱量よりも大きくなるように加熱ヒータが設定ないし制御することが好ましい。すなわち、分散部から、水冷されたガスが噴出するので、気化管上部領域では、加熱熱量を大きくし、下流領域では、加熱熱量を小さく設定あるいは制御する加熱ヒータを設けることが好ましい。

#### (実施例2)

図5に実施例2に係るMOCVD用気化器を示す。

本例では、輻射防止部102の外周に冷却水通路106を形成し、また、接続部23の外周には冷却手段50を設け、輻射防止部102の冷却を行った。

また、細孔 101 の出口周辺にくぼみ 107 を設けた。

他の点は実施例 1 と同様とした。

本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例 1 の場合よりも良好な一致が見られた。

- 5      また、分散部本体 1 のガス出口 7 側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は実施例 1 の場合の約 1 / 3 倍であった。

（実施例 3）

図 6 に実施例 3 に係る MOCVD 用気化器を示す。

- 10      本例では、輻射防止部 102 にテーパー 51 を設けてある。かかるテーパー 51 のためその部分のデッドゾーンが無くなり、原料の滞留を防止することができる。

他の点は実施例 2 と同様とした。

本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例 2 の場合よりも良好な一致が見られた。

- 15      また、分散部本体 1 のガス出口 7 側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は皆無に近かった。

（実施例 4）

図 7 にガス通路の変形実施例を示す。

- 20      図 7 (a) ではロッド 10 の表面に溝 70 を形成してあり、ロッド 10 の外径を分散部本体 1 の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。従って、ロッド 10 を孔にはめ込むだけで、偏心することなく孔内にロッド 10 を配置することができる。また、ビスなどを用いる必要もない。この溝 70 がガス通路となる。

なお、溝 70 はロッド 10 の長手方向中心軸と平行に複数本形成してもよいが、ロッド 10 の表面に螺旋状に形成してもよい。螺旋状の場合にはより均一性に優れた原料ガスを得ることができる。

- 25      図 7 (b) はロッド 10 の先端部に混合部を設けた例である。先端部の最も大きな径を分散部本体 1 の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。ロッド先端部と孔の内面とで形成される空間がガス通路となる。

なお、(a), (b) に示した例は、ロッド 10 の表面に加工を施した例であるが、ロッドとして断面円形のものを用い、孔の方に凹部を設けてガス通路としてもよいことはい

うまでもない。なお、ロッドの設置は、例えば、J I Sに規定するH 7 × h 6 ~ J S 7程度で行うことが好ましい。

(実施例 5)

図 8 に基づき実施例 5 を説明する。

- 5 本例のM O C V D用気化器は、  
内部に形成されたガス通路と、  
ガス通路に加圧されたキャリアガス 3 を導入するためのガス導入口 4 と、  
ガス通路に原料溶液 5 a, 5 b を供給するための手段と、  
原料溶液 5 a、5 b を含むキャリアガスを気化部 2 2 に送るためのガス出口 7 と、
- 10 を有する分散部 8 と、  
一端がM O C V D装置の反応管に接続され、他端が前ガス出口 7 に接続された気化管 2 0 と、  
気化管 2 0 を加熱するための加熱手段と、  
を有し、
- 15 分散部 8 から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部 2 2 と、  
を有し、  
分散部 8 は、円筒状中空部を有する分散部本体 1 と、円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッド 1 0 と、
- 20 を有し、  
ロッド 1 0 の外周の気化器 2 2 側に 1 又は 2 以上の螺旋状の溝 6 0 を有し、  
ロッド 1 0 は該円筒状中空部に挿入され、  
ガス出口 7 の外側に、細孔 1 0 1 を有し、気化器 2 2 側に向かい内径がテーパ状に広がる輻射防止部 1 0 1 を設けてある。
- 25 高速のキャリアガス 3 が流れるガス通路に原料溶液 5 が供給されると、原料溶液は剪断・霧化される。すなわち、液体である原料溶液は、キャリアガスの高速流により剪断され、粒子化される。粒子化した原料溶液は粒子状態でキャリアガス中に分散する。この点は、実施例 1 と同様である。

なお、剪断・霧化を最適に行うためには、次の条件が好ましい。

原料溶液 5 の供給は、 $0.005 \sim 2 \text{ cc/min}$ で行うことが好ましく、 $0.005 \sim 0.02 \text{ cc/min}$ で行うことがより好ましく、 $0.1 \sim 0.3 \text{ cc/min}$ で行うことがさらに好ましい。複数の原料溶液（溶剤を含む）を同時に供給する場合には、そのトータル量である。

- 5    また、キャリアガスは、 $10 \sim 200 \text{ m/sec}$ の速度で供給することが好ましく、 $100 \sim 200 \text{ m/sec}$ がより好ましい。

原料溶液流量とキャリアガス流量は相関関係が有り、最適なせん断・霧化を実現し、超微粒子ミストが得られる流路断面積と形状を選択することは言うまでのない。

- 10    本例では、ロッド 10 の外周には、螺旋状の溝 60 が形成してあり、かつ、分散部本体 1 とロッド 10 との間には隙間空間が存在するため、霧化状態となった原料溶液を含むキャリアガスはこの隙間空間を直進流として直進するとともに、螺旋状の溝 60 に沿って旋回流を形成する。

- 15    このように、直進流と旋回流とが併存する状態において霧化した原料溶液はキャリアガス中に一様に分散することを本発明者は見いだしたのである。直進流と旋回流とが併存すると何故に一様の分散が得られるのかの理由は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。旋回流の存在により、流れに遠心力が働き、二次の流れが生じる。この二次の流れにより、原料及びキャリアガスの混合が促進される。すなわち、旋回流の遠心効果により流れに対して直角方向に二次的な派生流が生じ、これによって霧化した原料溶液がキャリアガス中により一様に分散するものと思われる。

- 20    以下、本実施例をより詳細に説明する。

本実施例では、一例として 4 種類の原料溶液 5 a, 5 b, 5 c, 5 d (5 a, 5 b, 5 c は有機金属原料、5 d は THF などの溶剤原料) をガス通路に供給するように構成されている。

- 25    それぞれ霧化し、超微粒子状となった原料溶液を含むキャリアガス（「原料ガス」という）を混合するために、本例では、ロッド 10 の原料供給孔 6 に対応する部分の下流部分に螺旋状の溝のない部分を設けてある。この部分はプレミキシング部 65 となる。プレミキシング部 65 において、3 種類の有機金属の原料ガスはある程度混合され、さらに、下流の螺旋構造の領域において完全な混合原料ガスとなる。均一な混合原料ガスを得るためには、このミキシング部 65 の長さは、 $5 \sim 20 \text{ mm}$ が好ましく、 $8 \sim 15 \text{ mm}$ がより好

ましい。この範囲外の場合、3種類の有機金属の原料ガスのうち1種類のみの濃度が高い混合原料ガスが気化部22に送られてしまうことがある。

本例では、ロッド10の上流側の端部66には、平行部67とテーパ部58とを設けてある。分散部本体1の円筒中空部にも平行部67とテーパ部58に対応した、ロッド10の平行部67の外径と同じ内径の平行部と、ロッド10のテーパ部と同じテーパ部のテーパ部とを設けてある。従って、ロッド10を図面上左側から挿入すれば、ロッド10は分散部本体1の中空部内に保持される。

本例では、実施例1の場合とは異なり、ロッド10にテーパ部を設けて保持しているため、 $3\text{ kg f/cm}^2$ よりも高圧のキャリアガスを用いてもロッド10の移動を防止することができる。すなわち、図8に示す保持技術を採用すれば、 $3\text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力でキャリアガスを流すことができる。その結果、ガス通路の断面積を小さくして、少量のガスでより高速のキャリアガスの供給が可能となる。すなわち、 $50\sim300\text{ mm/s}$ の高速のキャリアガスの供給も可能となる。前記した他の実施例においてもこの保持技術を採用すれば同様である。

15     なお、ロッド10の原料供給孔6に対応する部分には、図9(b)に示すように、キャリアガスの通路として溝67a, 67b, 67c, 67dを形成しておく。各溝67a, 67b, 67c, 67dの深さとしては、 $0.005\sim0.1\text{ mm}$ が好ましい。 $0.005\text{ mm}$ 未満では溝の成形加工が困難となる。また、 $0.01\sim0.05$ がより好ましい。この範囲とすることにより目詰まりなどの発生がなくなる。また、高速流が得られやすい。

20     ロッド10の保持、ガス通路の形成については、実施例1における図1に示す構成その他の構成を採用してもかまわない。

螺旋状の溝60は、図9(a)に示すように、1本でもよいが、図10に示すように複数本でもよい。また、螺旋状の溝を複数本形成する場合には、クロスさせてもよい。クロスさせた場合には、より均一に分散した原料ガスが得られる。但し、各溝に対するガス流速は $10\text{ m/sec}$ 以上が得られる断面積とする。

25     螺旋状の溝60の寸法・形状には特に限定されず、図9(c)に示した寸法・形状が一例としてあげられる。

なお、本例では、図8に示すとおり、ガス通路は、冷却水18により冷却している。

また、本例では、分散部22の入口手前において、拡張部69を独立して設けてあり、

この拡張部に長手の輻射防止部 102 が配置してある。

輻射防止部のガス出口 7 側は細孔 101 が形成され、気化器側に向かい内径がテーパ形状に広がっている。

この拡張部 69 は実施例 3 において、述べた原料ガスの滞留を防止するための部分でもある。もちろん、拡張部 69 を独立して設ける必要はなく、図 6 に示したように一体化した構成としてもよい。

拡張部 69 における拡張角度  $\theta$  としては、5～10 度が好ましい。 $\theta$  がこの範囲の場合、旋回流を壊すことなく原料ガスを分散部に供給することができる。また、 $\theta$  がこの範囲内の場合、拡大による流体抵抗が最小となり、また、デッドの存在が最小となり、デッドゾーンの存在による渦流の存在を最小にすることができる。なお、 $\theta$  としては、6～7 度がより好ましい。なお、図 6 に示した実施例の場合においても好ましい  $\theta$  の範囲は同様である。

#### (実施例 6)

図 8 に示す装置を用い、次ぎなる条件で原料溶液及びキャリアガスの供給を行い、原料ガスにおける均一性を調べた。

原料溶液導入量： $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  0.04 cc/min  
 $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  0.08 cc/min  
 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  0.08 cc/min  
THF 0.2 cc/min

キャリアガス：窒素ガス 10～350 m/s

気化装置としては図 8 に示す装置を用いた。ただ、ロッドとしては、図 9 に示すロッドにおいて螺旋溝が形成されていないロッドを用いた。

原料溶液を原料供給孔 6 から供給するとともにキャリアガスをその速度を各種変化させた。なお、原料供給孔からは、溝 67a には  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、溝 67b には  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、溝 67c には  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、溝 67d には THF などの溶剤をそれぞれ供給した。

気化部における加熱を行わず、ガス出口 7 において原料ガスを採取し、採取した原料ガスにおける原料溶液の粒子径の測定を行った。

その結果を相対値（図 12 (a) に示す従来例に係る装置を用いた場合を 1 とする）と



して図 1 1 に示す。図 1 1 からわかるように、流速を  $50 \text{ m/s}$  以上とすることにより分散粒子径は小さくなり、 $100 \text{ m/s}$  以上とすることにより分散粒子径はさらに小さくなる。ただ、 $200 \text{ m/s}$  以上としても分散粒子径は飽和する。従って、 $100 \sim 200 \text{ m/s}$  がより好ましい範囲である。

## 5 (实施例 7)

本例では、ロッドとして螺旋溝を形成したロッドを使用した。

他の点は実施例 6 と同様とした。

実施例 6 では、溝の延長部において、溝に供給された原料溶液の濃度が濃かった。すなわち、すなわち、溝 67a の延長部では、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  が、溝 67b の延長部では  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  が、溝 67c の延長部では  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  がそれぞれ他の濃度が高かった。

しかし、本例では、螺旋溝の端において得られた混合原料ガスはどの部分においても各有機金属原料が均一であった。

(实施例 8)

15 図 1 2 及び図 1 3 に実施例 8 を示す。

従来、酸素の導入は、図 2 に示すように、気化部 2 2 の下流においてのみ行われていた。従来の技術において形成された膜中に炭素が大量に含有されていることは従来の技術の欄において述べた通りである。また、原料における組成配分と成膜された膜中における組成配分とにはずれが生じていた。すなわち、原料を化学量論比通りの組成比に調整して気化、成膜を行った場合、実際に成膜された膜は化学量論比からずれた組成の膜となってしまうていた。特に、ピスマスが殆んど含有されない（0.1 at % 程度）現象が観察された。

本発明者はこの原因が酸素の導入位置に関係することを見いだした。すなわち、図 20 に示すように、酸素をガス導入口 4 及び噴出口直近二次酸素供給口 200 及び酸素導入口 (一次酸素供給口) 25 からキャリアガスとともに導入すれば、形成された膜中の組成は、原料溶液中の組成との間の組成比のずれは極めて小さなものとすることができることがわかった。

なお、予めキャリアガスと酸素とを混合しておき、その混合ガスをガス導入口 4 から導入してもよい。

## (実施例 9)

図 19、20 に示す気化器、図 21 に示す CVD 装置を用いて、S B T 膜を形成し、さらに分極特性等 を評価した。

具体的には気化器の条件及び反応室の条件は下記のように制御し、酸化したシリコン基

5 板上に、白金 200 nm を形成した基板の上に、S B T 薄膜を形成した。

具体的条件：ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.

1 モル溶液 (溶媒：ヘキサン) 0.02 ml/min.

トリ-tert-アミロキシドビスマス  $\text{Bi}(\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2 モ

ル溶液 (溶媒：ヘキサン) 0.02 ml/min.

10 第一キャリア  $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$  (ガス導入口 4 から入れる)

第一キャリア  $\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口 4 から入れる)

第 2 キャリア  $\text{Ar} = 20 \text{ sccm}$  (ガス導入口 200 から入れる)

$\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口 200 から入れる)

反応酸素  $\text{O}_2 = 200 \text{ sccm}$  (分散噴出部下部 25 から入れる)

15 反応酸素温度 216°C (分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御)

ウェーハ温度 475°C

空間温度 299°C

空間距離 30 mm

シャワーヘッド温度 201°C

20 反応圧力 1 Torr

成膜時間 20 分

## その結果

S B T 膜厚さ 約 300 nm (堆積速度 約 150 nm/min.)

25	S B T 組成	S r	5.4	at%
		B i	16.4	at%
		T a	13.1	at%
		O	61.4	at%
		C	3.5	at%

形成された膜中の組成は、原料溶液中の組成との間の組成比のずれは小さく、堆積速度も従来比約5倍になった。少量の酸素をガス導入口4からキャリアガスとともに導入する効果は極めて大きい事がわかる。カーボン含有量も3.5at%と少ない。

反応酸素200cc/min.を、分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで正確に温度制御(216℃)したため、気化した、有機金属化合物の再凝縮・昇華(固化)を抑制する効果が大きい事が、気化管下部の汚れが無くなった事から確認できた。

このSBT薄膜形成後、酸素雰囲気中で750℃、30分の結晶化処理を行い、上部電極を形成して測定評価した所、優れた結晶化特性と分極特性を示した。これを図17, 18に示した。

10 ガス導入口4または噴出口直近の一次酸素供給口から酸素等の酸化性ガスを導入しさえすれば、図2に示すように、気化部の下流において同時に酸素を導入して酸素の量を適宜制御することが、より組成比のズレを小さくし、また、炭素含有量を減少させる上から好ましい。

形成された膜中における炭素の含有量を従来の5%~20%に減少させることができる。

図20を用いて、SBT薄膜堆積プロセスの実施例を説明する。

バルブ2を開き、バルブ1を閉じて、反応チャンバーを高真空に引き、数分後にロードロックチャンバーから、反応チャンバーへウエーハを移載する。

この時、気化器には、

20 ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.1モル溶液(溶媒:ヘキサン) 0.02ml/min.

トリ-tert-アミロキシドビスマス  $\text{Bi}(\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2モル溶液(溶媒:ヘキサン) 0.02ml/min.

第一キャリア  $\text{Ar}=200\text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

25 第一キャリア  $\text{O}_2=10\text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

が流れており、バルブ2及び圧力自動調整弁を経由して、真空ポンプへ引かれている。

この時、圧力計は、圧力自動調整弁によって、4 Torrに制御される。

ウエーハを移載し数分後、温度が安定したら、

バルブ1を開き、バルブ2を閉じて、反応チャンバーへ下記のガスを流して、堆積を開始

する。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.1 モル溶液 (溶媒: ヘキサン) 0.02 ml/min.

トリートーアミロキシドビスマス  $\text{Bi} (\text{O}-\text{t}-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2 モル溶液 (溶媒:

5 ヘキサン) 0.02 ml/min.

第一キャリア  $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア  $\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

第2キャリア  $\text{Ar} = 20 \text{ sccm}$  (ガス導入口200から入れる)

$\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口200から入れる)

10 反応酸素  $\text{O}_2 = 200 \text{ sccm}$  (分散噴出部 下部25から入れる)

反応酸素温度  $216^\circ\text{C}$  (分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御)

ウエーハ温度  $475^\circ\text{C}$

反応圧力チャンバー圧力は、1 Torr に制御する。

(記載されていない圧力自動調整弁による)

15 所定の時間 (此处では20分) が経過したら、

バルブ2を開き、バルブ1を閉じて、堆積を終了する。

反応チャンバーを高真空に引いて反応ガスを完全に除去して、1分後にロードロックチャンバーへウエーハを取り出す。

キャパシタ構造

20 Pt (200 nm) / CVDSBT (300 nm) / Pt (175 nm) / Ti (30 nm) /  $\text{SiO}_2$  / Si

キャパシタ作成プロセス

下部電極形成 Pt (175 nm) / Ti (30 nm) CVDSBT膜形成 (300 nm)

25 SBT膜結晶化処理 (拡散炉アニール: ウエーハ  $750^\circ\text{C}$ 、30 min、 $\text{O}_2$  雰囲気)

上部電極形成 Pt (200 nm)

アニール:  $650^\circ\text{C}$ 、 $\text{O}_2$ 、30 min

従来、反応酸素 (例: 200 sccm) は、室温状態で、気化管に入れていたため、有機金属ガスが、冷却されて、気化管に付着・堆積していた。

気化部下部から供給する、反応酸素の温度制御を行う場合従来、ステンレス管（1 / 4 - 1 / 16 inch 外形、長さ 10 - 100 cm）の外部にヒータを巻きつけて、ステンレス管外壁の温度を制御（例：219℃）していた。

ステンレス管外壁の温度（例：219℃）＝内部を流れる酸素（流量 200 s c c m）

5 の温度と考えて居た。

ところが、酸素温度を微細な熱伝対で測定したら、上記例では、約 35℃にしか、昇温されていなかった。

そこで、加熱後の酸素温度を、直接微細な熱伝対で測定し、加熱ヒータ温度を制御して、酸素温度を正確に制御した。

10 管を流れる酸素等ガスを昇温することは容易ではなく、加熱管内に充填物をいれて、熱交換効率の向上を図り、加熱された酸素ガス温度を測定して加熱ヒータ温度を適正に制御した。

かかる制御のための手段が図 20 に示すヒートエクスチェンジャーである。

（実施例 10）

15 図 14 に実施例 10 を示す。

前記実施例は、単一の原料溶液のそれぞれにガスを吹き付けることにより噴霧化し、その後噴霧化した原料溶液を混合するものであったが、本例は、複数の原料溶液を混合し、次いで、混合原料溶液を噴霧化するための装置である。

本例は、原料溶液 5 a, 5 b を供給する複数の溶液通路 130 a, 130 b と、

20 複数の溶液通路 130 a, 130 b から供給される複数の原料溶液 5 a, 5 b を混合する混合部 109 と、一端が混合部 109 に連通し、気化部 22 側となる出口 017 を有する供給通路 110 と、供給通路 110 内において、混合部 109 から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路 120 と、供給通路 110 内を冷却するための冷却手段とが形成されている分散

25 器 150 と、

一端が M O C V D 装置の反応管に接続され、他端が分散器 150 の出口 017 に接続された気化管と、気化管を加熱するための加熱手段 2 とを有し、前記分散器 150 から送られてきた、原料溶液を含むガスを加熱して気化させるための気化部 22 とを有し、

出口 017 の外側に細孔 101 を有する輻射熱防止材 102 が配置されている。

本例では、混合しても反応が進行しない原料溶液に有効であり、一旦混合後噴霧化するため、噴霧化後混合する場合に比べ組成が正確となる。また、混合部 109 における混合原料溶液の組成を分析するための手段（図示せず）を設けておき、分析結果に基づき原料溶液 5a, 5b の供給量を制御すればより一層正確な組成を得ることが可能となる。

- 5      また、本例では、ロッド（図 1 の 10）を用いる必要がないため、ロッドを伝播した熱が供給通路 110 内を加熱するということがない。さらに、噴霧化後混合する場合に比べ供給通路 110 の断面積を小さくでき、ひいては出口 107 の断面積を小さくすることが
- 10      できるため輻射により供給通路 110 内を加熱するということも少ない。従って、輻射防止部 102 を設けずとも結晶の析出などを少なくすることができる。ただ、より一層結晶

の析出などを防止したい場合は図 14 に示したように輻射防止部 102 を設けてもよい。

なお、以上の実施例において、細孔は一つの例を示したがもちろん複数でもよい。また、細孔の径としては 2 mm 以下が好ましい。複数設ける場合にはさらに小さい径とすることも可能である。

- また、以上の実施例において、キャリア流路と原料溶液導入口が鋭角（30 度）の場合、
- 15      溶液はガスに引かれる。90 度以上であれば、溶液はガスに押される。従って、30～90° が好ましい。具体的には、溶液の粘度・流量から、最適な角度が決まる。粘度が大きい場合や流量が大きい場合はより鋭角にすることによって、溶液が円滑に流れる。従って、実施にあたっては、粘度・流量に対応する最適角度を予め実験などにより求めておけばよい。

- 20      また、以上の実施例において、シャワーヘッドとサセプターとの間の空間の距離を任意の距離に制御するための機構を設けることが好ましい。

- さらに、原料溶液の流量を制御するための液体マスフローコントローラを設けるとともに、該液体マスフローコントローラの上流側に脱気するための脱気手段を設けることが好ましい。脱気せず、マスフローコントローラに原料溶液を導入すると成膜された膜のばらつきが同一ウエーハ上あるいは他のウエーハ同士との間で生じる。ヘリウムなどを脱気後
- 25      にマスフローコントローラに原料溶液を導入することにより上記膜厚のばらつきが著しく減少する。

原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラおよび前後の配管の温度を一定温度に制御するための手段を設けることによりより一層膜厚のばらつきを

防止することができる。また、化学的に不安定な原料溶液の変質を防ぐこともできる。S B T 薄膜を形成する際は、 $5^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲で、精密に制御する。特に $12^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ が望ましい。

また、図 22、23 に示すようなシリコン基板等の基板表面へ所定のガスを吹き付け該  
5 基板表面へ表面処理を施す基板表面処理装置において、熱媒体の貫流の為の熱媒体入口 3  
20 と接続された上流環 301 と、前記所定の熱媒体の熱媒体出口 321 と接続された下  
流環 302 と、前記上流環 1 と下流環 2 との間を互いに平行方向に接続し前記熱媒体の流  
路を形成する少なくとも 2 個の熱伝達路 303a、303b とを有し、隣接する前記熱伝  
達路 303a、303b 間の前記上流環 1 から下流環 302 への流路方向を交互とし、前  
10 記ガスを所定の温度とするための熱媒体循環路が構成されたものとするのが好ましい。

また、前記基板表面処理装置は、さらに、前記熱媒体循環路内の所定平面内であり、前  
記平行方向の前記熱媒体の流路の形成された平面内に前記熱媒体循環路と熱的に接続さ  
れた熱交換板 304 を有し、該熱交換板 304 の前記平面内を前記熱媒体により略均一温  
度に熱することを可能とすることが好ましい。

15 さらに、前記熱交換板 304 の前記平面内には、該平面の垂直方向へ前記所定のガスを  
通過させる複数の通気孔が形成され、該通気孔を通過する前記所定のガスを、前記平面内  
において略均一温度に熱することを可能とすることが好ましい。

これにより、熱媒体循環路の隣接する熱伝達路間の上流環から下流環への流路方向を交  
互として構成される。このため、熱伝達路に隣接する領域の温度差が高/低/高/低……  
20 と構成される。本構成により、熱交換板を均一に加熱、あるいは冷却することが可能とな  
る。また、さらに、平行方向の熱媒体の流路の形成された平面内に熱媒体循環路と熱的に  
接続された熱交換板を有している。よって、この熱交換板の平面内を熱媒体により略均一  
温度に熱することを可能となる。

#### (実施例 11)

25 図 24 を用いて、S B T 薄膜堆積プロセスの改善例を示す。

バルブ 206V2 を開き、バルブ 208V1 を閉じて、反応チャンバー（プロセス室）  
・ 203 を高真空に引き、1 分後にロードロックチャンバー 204 から、反応チャンバー 2  
03 へウエーハを移載する。

この時気化器（気化室）205 には、次の原料が流れている。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.004  
 モル溶液 (溶媒: ヘキサン) 0.50 ml/min.  
 トリ-tert-アミロキシドビスマス  $\text{Bi} (\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.008 モル溶液 (溶  
 媒: ヘキサン) 0.50 ml/min.

5 第一キャリア  $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア  $\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

原料は、バルブ206V2及び圧力自動調整弁207を経由して、真空ポンプへ排気さ  
 れている。

この時、圧力計は、圧力自動調整弁によって、4 Torrに制御される。

10 ウエーハを移載し4分後に温度が安定したら、バルブ208V1を開き、バルブ206  
 V2を閉じて、反応チャンバー203へ下記のガスを流して、堆積を開始する。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.004  
 モル溶液 (溶媒: ヘキサン) 0.50 ml/min.

トリ-tert-アミロキシドビスマス  $\text{Bi} (\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2 モル溶液 (溶媒:

15 ヘキサン) 0.50 ml/min.

第一キャリア  $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア  $\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

第2キャリア  $\text{Ar} = 20 \text{ sccm}$  (ガス導入口200から入れる)

$\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口200から入れる)

20 反応酸素  $\text{O}_2 = 200 \text{ sccm}$  (分散噴出部下部25から入れる)

反応酸素温度 216℃ (分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御)

ウエーハ温度 475℃

反応圧力チャンバー圧力は、1 Torrに制御する。(記載されていない圧力自動調整弁  
 による)

25 所定の時間 (此处では例えば20分) が経過したら、バルブ206V2を開き、バルブ  
 208V1を閉じて、堆積を終了する。

厚さ約200 nmのSBT薄膜が堆積した。

反応チャンバー203を高真空に引いて反応ガスを完全に除去して、1分後にロードロ  
 ックチャンバー204へウエーハを取り出す。次に新たなウエーハを搭載し、4分後には、



バルブ 206 V2 を閉じ、バルブ 208 V1 を開いて、堆積を開始する。

堆積を終了し、次のウエーハの堆積が開始されるまで、約 5 分間の時間があるが、この際、気化器 205 のクリーニングを行う。堆積終了後直ちにヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.004 モル溶液 (溶媒: ヘキサン)

- 5 トリー t-アミロキシドビスマス  $\text{Bi} (\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.008 モル溶液 (溶媒: ヘキサン) MFC に高純度ヘキサンを流す。

流量合計 1.0 /min. 時間は 3 分間である。

3 分経過したら、再度、

- 10 ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.004 モル溶液 (溶媒: ヘキサン)

トリー t-アミロキシドビスマス  $\text{Bi} (\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.008 モル溶液 (溶媒: ヘキサン)

に切り替える。

切り替えて 2 分後、再度 SBT 薄膜の堆積が開始される。

- 15 配管容量は、1.2 cc であるから、上記操作に寄って、気化器のクリーニングを行う事ができた。この操作を 20 回繰り返した後、気化器を分解して点検したところ、気化器、特に霧化ノズル部分の汚れは皆無であった。

(実施例 12)

図 25 を用いて、SBT 薄膜堆積プロセスの改善例を示す。

- 20 バルブ 206 V2 を開き、バルブ 208 V1 を閉じて、反応チャンバー 203 を高真空に引き、1 分後にロードロックチャンバー 204 から、反応チャンバー 203 へウエーハを移載する。

この時、気化器 205 には、

- 25 ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.004 モル溶液 (溶媒: ヘキサン) 0.50 ml/min.

トリー t-アミロキシドビスマス  $\text{Bi} (\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.008 モル溶液 (溶媒: ヘキサン) 0.60 ml/min.

第一キャリア  $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$  (ガス導入口 4 から入れる)

第一キャリア  $\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口 4 から入れる)

が流れており、バルブ 206 V2 及び圧力自動調整弁 207 を経由して、真空ポンプへ引かれている。

この時圧力計は、圧力自動調整弁によって、4 Torr に制御される。

ウェーハを移載し、4 分後に温度が安定したら、バルブ 208 V1 を開き、バルブ 206

5 V2 を閉じて、反応チャンバー 203 へ下記のガスを流して、堆積を開始する。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.004  
モル溶液 (溶媒: ヘキサン) 0.50 ml/min.

トリ-tert-アミロキシドビスマス  $\text{Bi} (\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2 モル溶液 (溶媒:  
ヘキサン) 0.60 ml/min.

10 第一キャリア  $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$  (ガス導入口 4 から入れる)

第一キャリア  $\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口 4 から入れる)

第 2 キャリア  $\text{Ar} = 20 \text{ sccm}$  (ガス導入口 200 から入れる)

$\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$  (ガス導入口 200 から入れる)

反応酸素  $\text{O}_2 = 200 \text{ sccm}$  (分散噴出部下部 25 から入れる)

15 反応酸素温度 216°C (分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御)

ウェーハ温度 475°C

反応圧力チャンバー圧力は、1 Torr に制御する。(記載されていない圧力自動調整弁  
による)

1 分間が経過したら、バルブ 206 V2 を開き、バルブ 208 V1 を閉じて、堆積を終

20 了する。

次に流量を変更する。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.004  
モル溶液 (溶媒: ヘキサン) 0.50 ml/min.

トリ-tert-アミロキシドビスマス  $\text{Bi} (\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2 モル溶液 (溶媒:

25 ヘキサン) 0.50 ml/min.

1 分後、バルブ 208 V1 を開き、バルブ 206 V2 を閉じて、堆積を再開する。7 分  
間経過後バルブ 206 V2 を開き、バルブ 208 V1 を閉じて、堆積を終了する。

厚さ約 80 nm の SBT 薄膜が堆積した。

反応チャンバー 203 を高真空に引いて反応ガスを完全に除去して、1 分後にロードロ

ックチャンバー 205 へウエーハを取り出す。次に新たなウエーハを搭載し、4 分後には、バルブ 206 V2 を閉じ、バルブ 208 V1 を開いて、堆積を開始する。

#### 産業上の利用可能性

- 5 1. 従来気化器先端に小滴が付着し、5 時間の稼動により目詰まりを生じていたが、本発明では、目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能な MOCVD 用などの成膜装置その他装置用気化器を提供することができる。
2. 厚さ方向に CVD 薄膜の組成を変更・制御する事ができる。
- 10 3. コストの低下を図ることができる。
4. 堆積速度、デポレートの低下を無くすることができる。

## 請求の範囲

1. CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流  
して、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、該所定の時間が経過  
したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替え、気化器に付着した付着物を溶解し  
5 得る溶剤（以下「クリーニング溶剤」という）のみを該気化器に流すことを特徴とする  
CVD薄膜堆積の方法。
2. 前記クリーニング溶剤は、CVD原料の溶媒であることを特徴とする請求項1記載  
のCVD薄膜堆積の方法。
3. 前記クリーニング溶媒は、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタン、デカンの1  
10 種以上であることを特徴とする請求項1記載のCVD薄膜堆積の方法。
4. CVD原料溶液切り替えバルブから気化器に至る配管容量は、クリーニング溶剤の  
流量を（Xcc/min.）とした時に8Xcc以下とすることを特徴とする請求項1ない  
し3のいずれか1項記載のCVD薄膜堆積の方法。
5. CVD原料溶液切り替えバルブから気化器に至る配管容量は、クリーニング溶剤の  
15 流量を（Xcc/min.）とした時に2Xcc以下とすることを特徴とする請求項1ない  
し4のいずれか1項記載のCVD薄膜堆積の方法。
6. CVD原料溶液切り替えバルブから気化器に至る配管容量は、クリーニング溶剤の  
流量を（Xcc/min.）とした時にXcc以下とすることを特徴とする請求項1ない  
し5のいずれか1項記載のCVD薄膜堆積の方法。
- 20 7. CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流し  
て、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、該所定の時間が経過した  
ら、気化器出口からのガスを排気側に切り替え、気化器に付着した付着物を溶解し得る溶  
剤のみを気化器に流して気化器をクリーニングするとともに、
- 上記クリーニングを行う際に、並行してCVDチャンバーにおいては、所定の薄膜を形  
25 成した基板を取り出し、さらに新たな基板をCVDチャンバーに投入する作業を行うこと  
を特徴とするCVD薄膜堆積の方法。
8. CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適当な時間流し  
て、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、
- 所定の時間が経過したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替えて薄膜堆積を中断

するとともに、新たなCVD原料溶液の種類と流量に変更し、

新たなCVD原料溶液流量の和（容積）が、CVD原料溶液切り替えバルブから気化器にいたるまでの配管容量の1倍ないし2倍を越えたら、新たなCVD原料溶液とガスを気化器を経由して、CVDチャンバーに適切な時間流して、薄膜堆積を再開し、組成が異なる2種のCVD薄膜を形成することを特徴とするCVD薄膜堆積の方法。

9. CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適切な時間流して、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、

所定の時間が経過したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替えて薄膜堆積を中断するとともに、直ちに新たなCVD原料溶液の種類と流量に変更し第1操作と、

10 新たなCVD原料溶液流量の和（容積）が、CVD原料溶液切り替えバルブから気化器にいたるまでの配管容量の1倍ないし2倍を越えたら、新たなCVD原料溶液とガスを気化器を経由して、CVDチャンバーに適切な時間流して、薄膜堆積を再開し、組成が異なる第2のCVD薄膜を形成する第2操作とを繰り返して、2種以上のCVD薄膜を連続して形成することを特徴とするCVD薄膜堆積の方法。

15 10. CVD原料溶液とガスとを気化器を経由して、CVDチャンバーに適切な時間流して、所定のCVD薄膜を形成するCVD薄膜堆積方法において、

所定の時間が経過したら、気化器出口からのガスを排気側に切り替えて薄膜堆積を中断するとともに、直ちに新たなCVD原料溶液の種類と流量に変更し、更に、基板温度・反応圧力を変更し、

20 新たなCVD原料溶液流量の和（容積）が、CVD原料溶液切り替えバルブから気化器にいたるまでの配管容量の1倍ないし2倍を越えたら、新たなCVD原料溶液とガスを気化器を経由して、CVDチャンバーに適切な時間流して、薄膜堆積を再開し、組成が異なる第2のCVD薄膜を形成する第2操作とを繰り返して、2種以上のCVD薄膜を連続して形成することを特徴とするCVD薄膜堆積の方法。

25 11. 前記気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

- 該ガス通路を冷却するための手段と、  
を有する分散部と；  
②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された  
気化管と、  
5 該気化管を加熱するための加熱手段と、  
を有し、  
前記分散部から送られてきた、霧化された原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化  
させるための気化部と；  
を有し、  
10 該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設けた気化器であることを特徴とする  
請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の CVD 薄膜堆積の方法。  
12. 前記気化器は、  
①内部に形成されたガス通路と、  
該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、  
15 該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、  
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、  
を有する分散部と；  
②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された  
気化管と、  
20 該気化管を加熱するための加熱手段と、  
を有し、  
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるため  
の気化部と；  
を有し、  
25 ③前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円  
錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、  
該ロッドは、その外周の気化器側に 1 又は 2 以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状  
或いは円錐状中空部に挿入され、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がる場合もあり、  
④該ガス出口の外側に、ガス出口側に細孔を有し、気化器側に向かい内径がテーパ状

に広がる輻射防止部を設けた気化器であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の CVD 薄膜堆積の方法。

13. 前記気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、

5 該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

該ガス通路を冷却するための手段と、

を有する分散部と；

10 ②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるため

15 の気化部と；

を有し、

前記ガス導入口からキャリアガスに酸化性ガスを添加又は一次酸素供給口より酸化性ガスを導入し得るようにした気化器であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の CVD 薄膜堆積の方法。

20 14. 前記気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

25 該ガス通路を冷却するための手段と、

を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

- 5 該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、

前記ガス導入口からキャリアガスと酸化性ガスとを導入し得るようにした気化器であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の CVD 薄膜堆積の方法。

15. 前記気化器は、

原料溶液を供給する複数の溶液通路と、

- 10 該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、

一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、

該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、

該供給通路を冷却するための冷却手段と、

- 15 が形成されている分散器と、

一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記分散器の出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と；

を有し、

- 20 前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

該出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、

該分散噴出部直近に酸化性ガスを導入し得る一次酸素供給口を設けた気化器であること

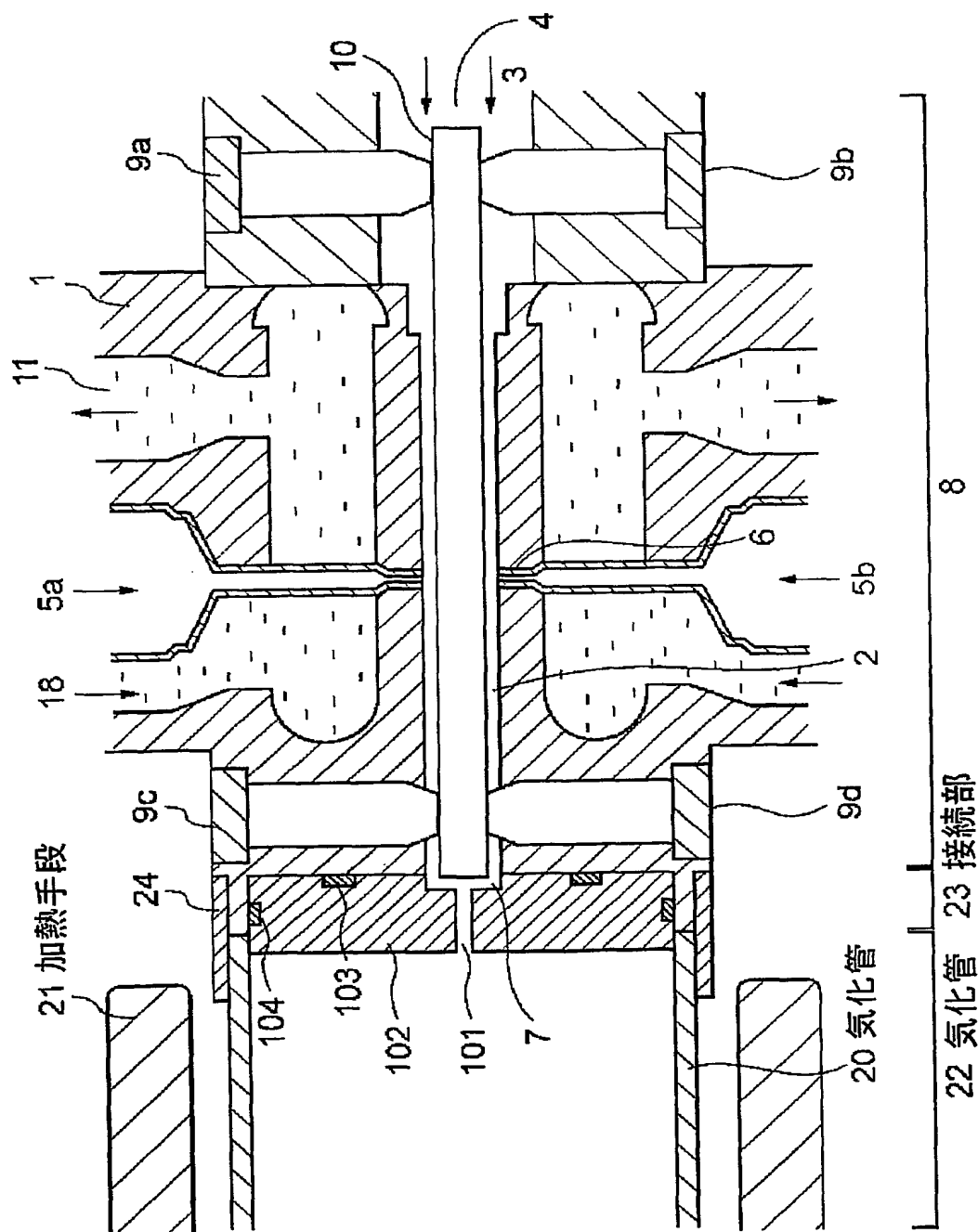
- 25 を特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の CVD 薄膜堆積の方法。

16. 前記気化器における気化方法は、ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、キャリアガス中に酸素を含有せしめておく気化方法であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の CVD 薄膜堆積の方法。

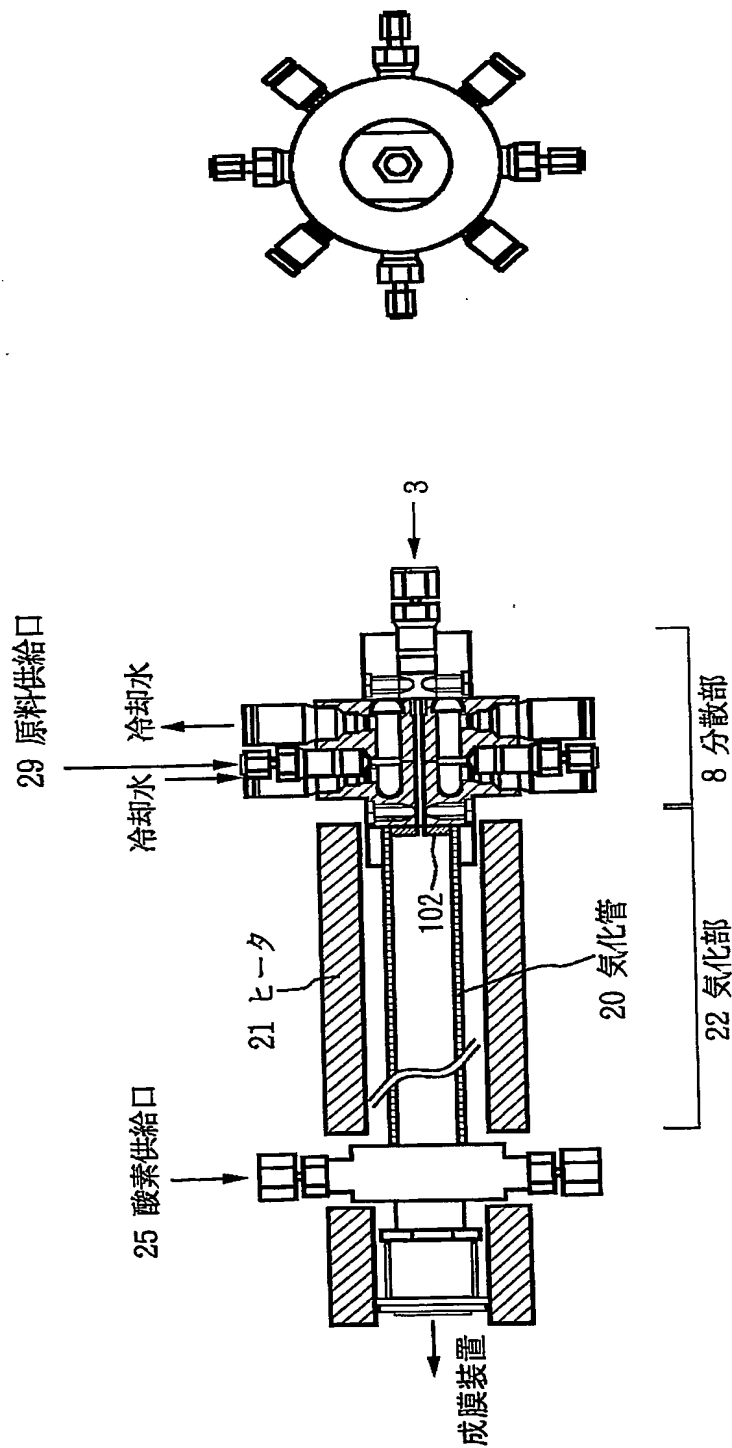


いし 1 5 のいずれか 1 項記載の C V D 薄膜堆積の方法。

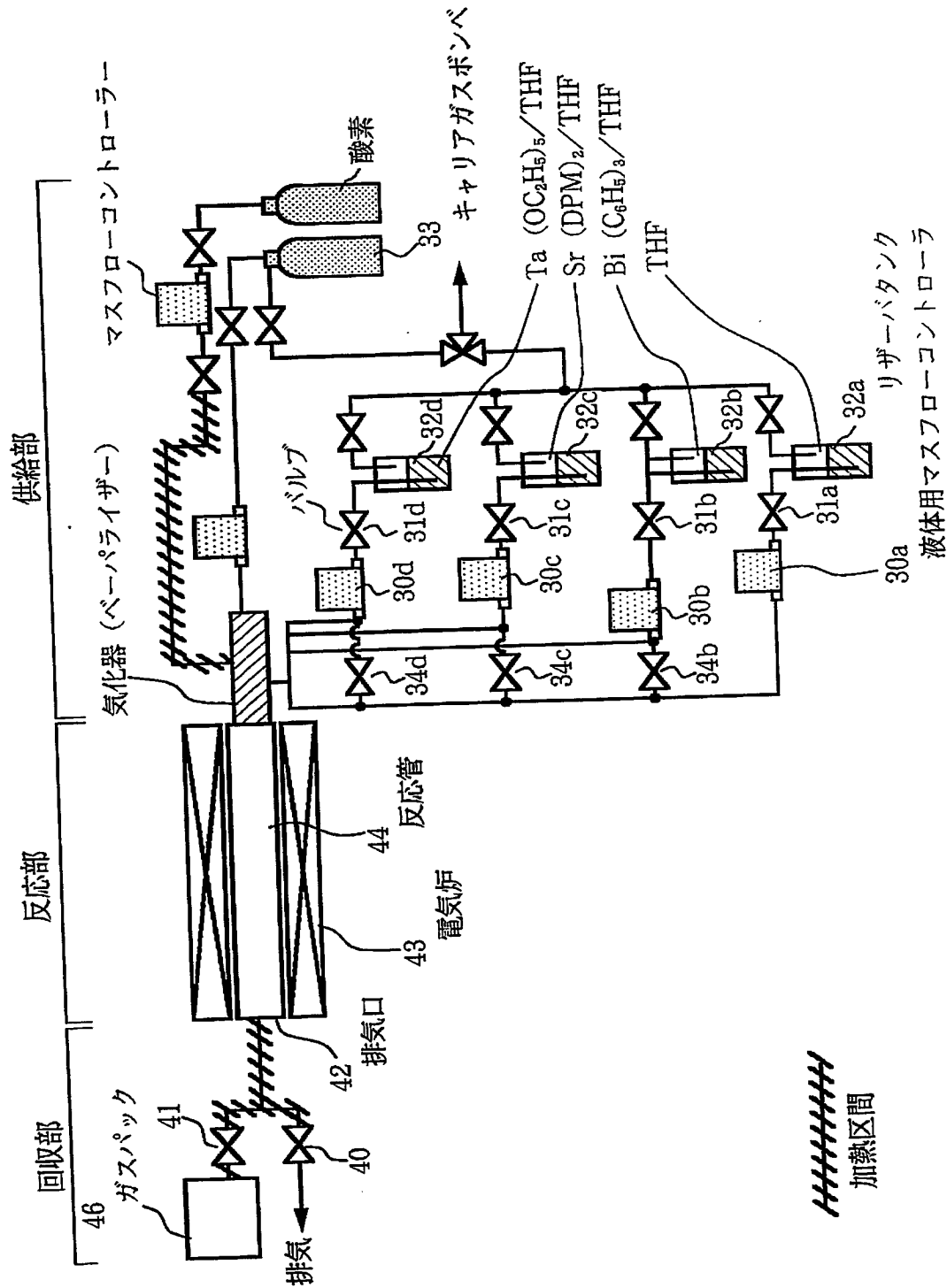
第 1 図



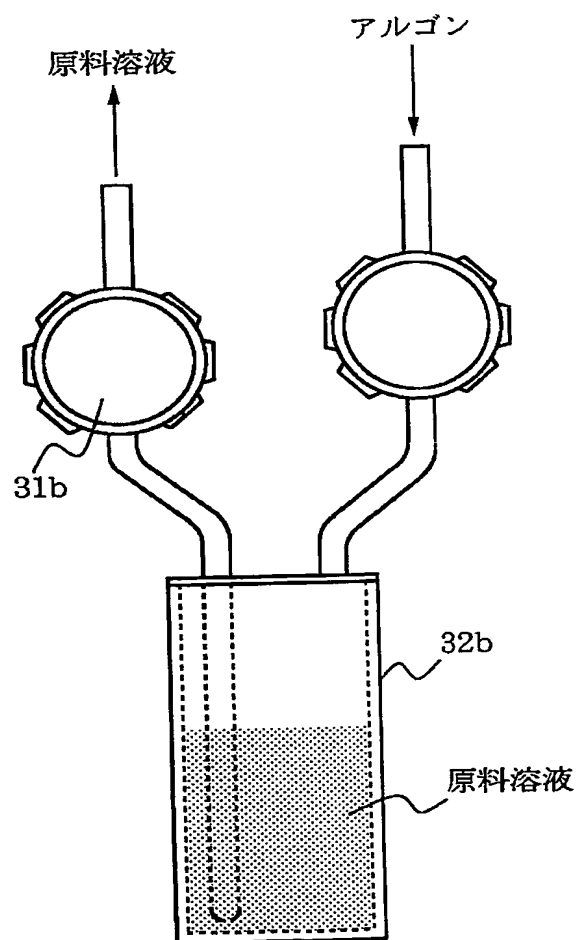
# 第2図



第 3 図

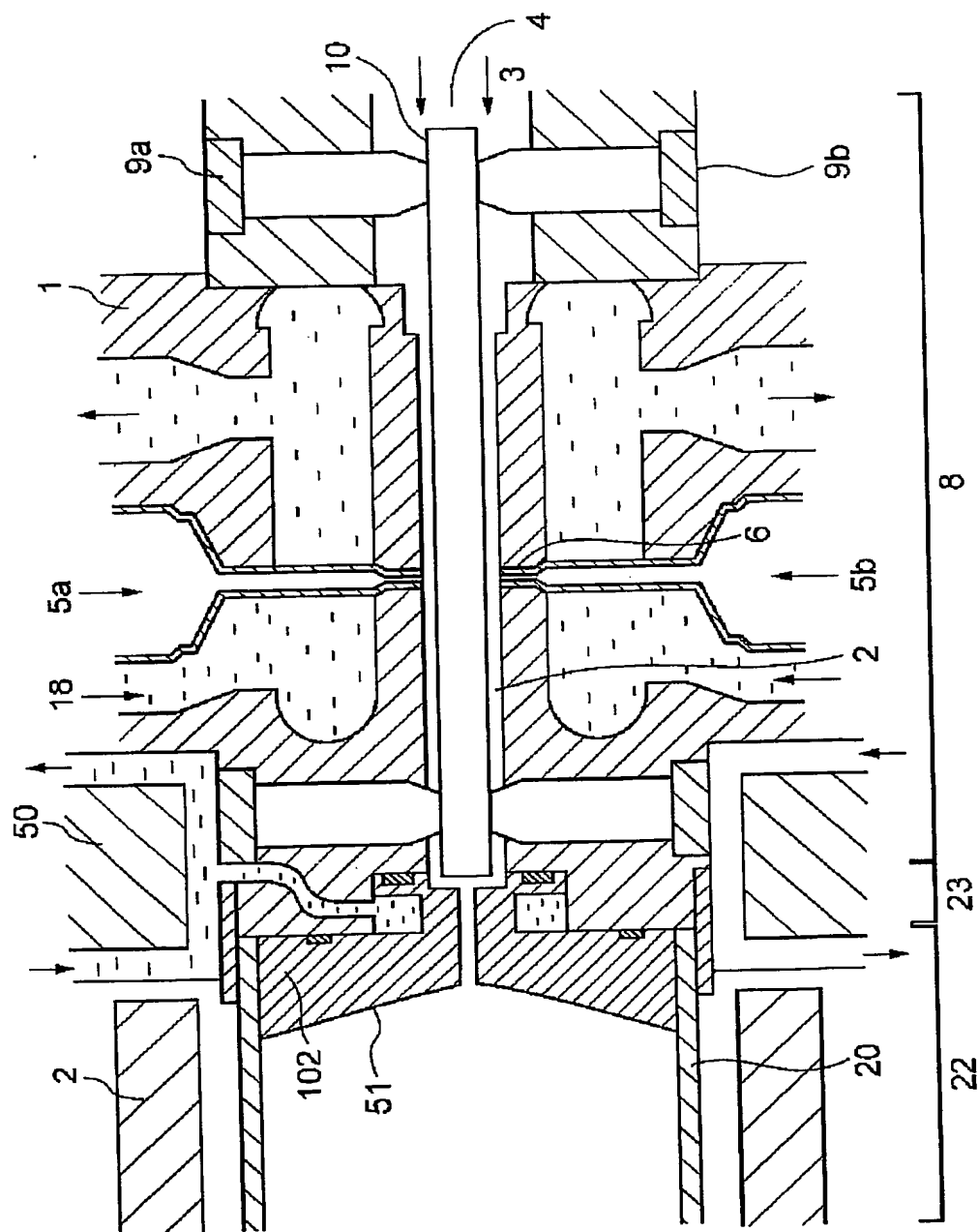


## 第4図

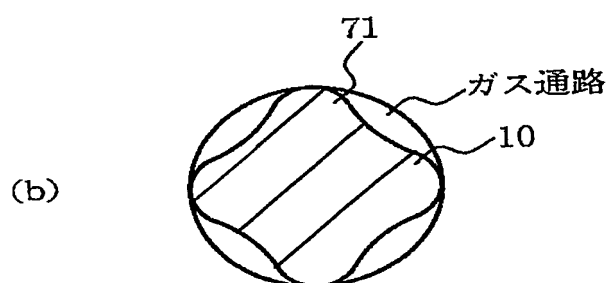
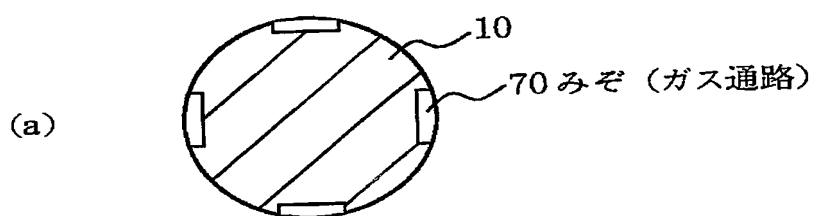




第 6 図



## 第7図

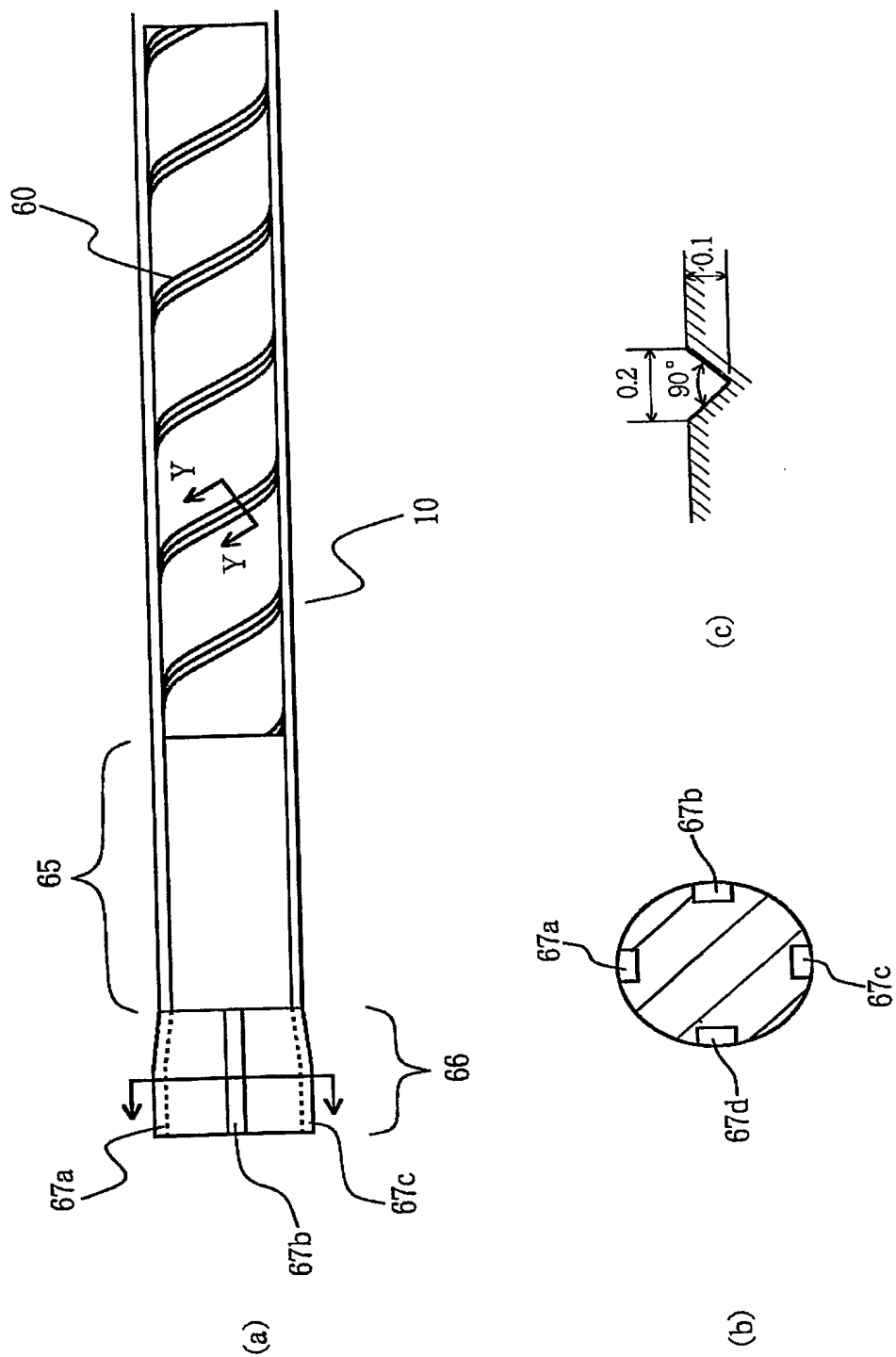






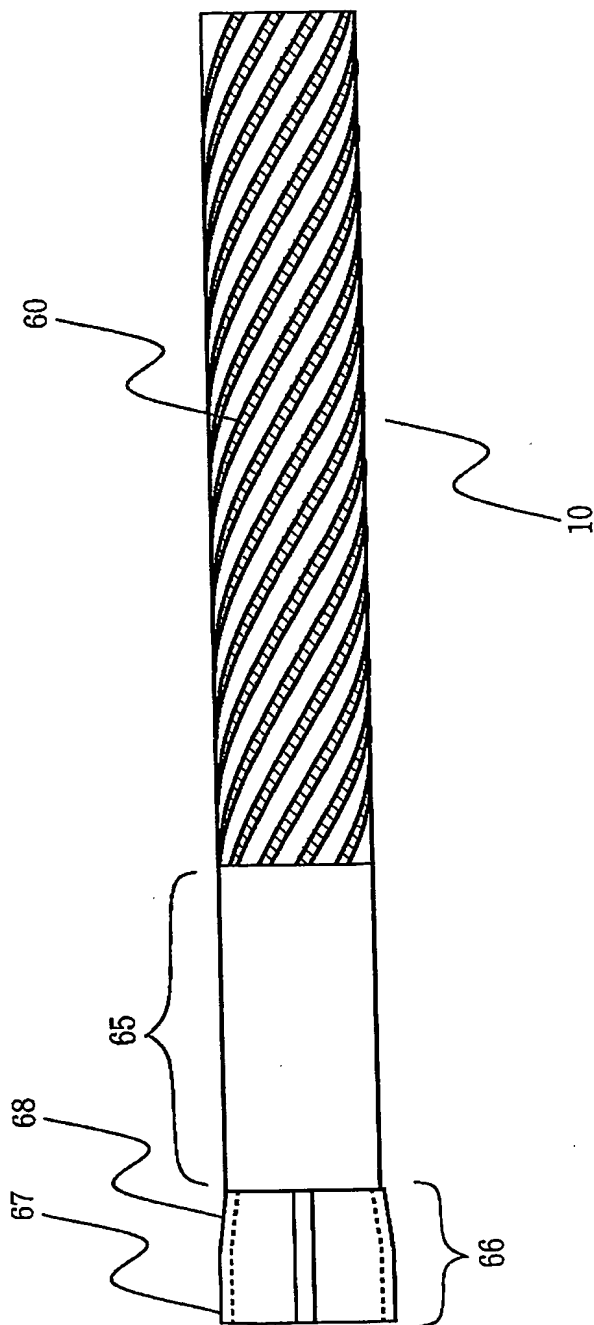
9/27

# 第 9 図



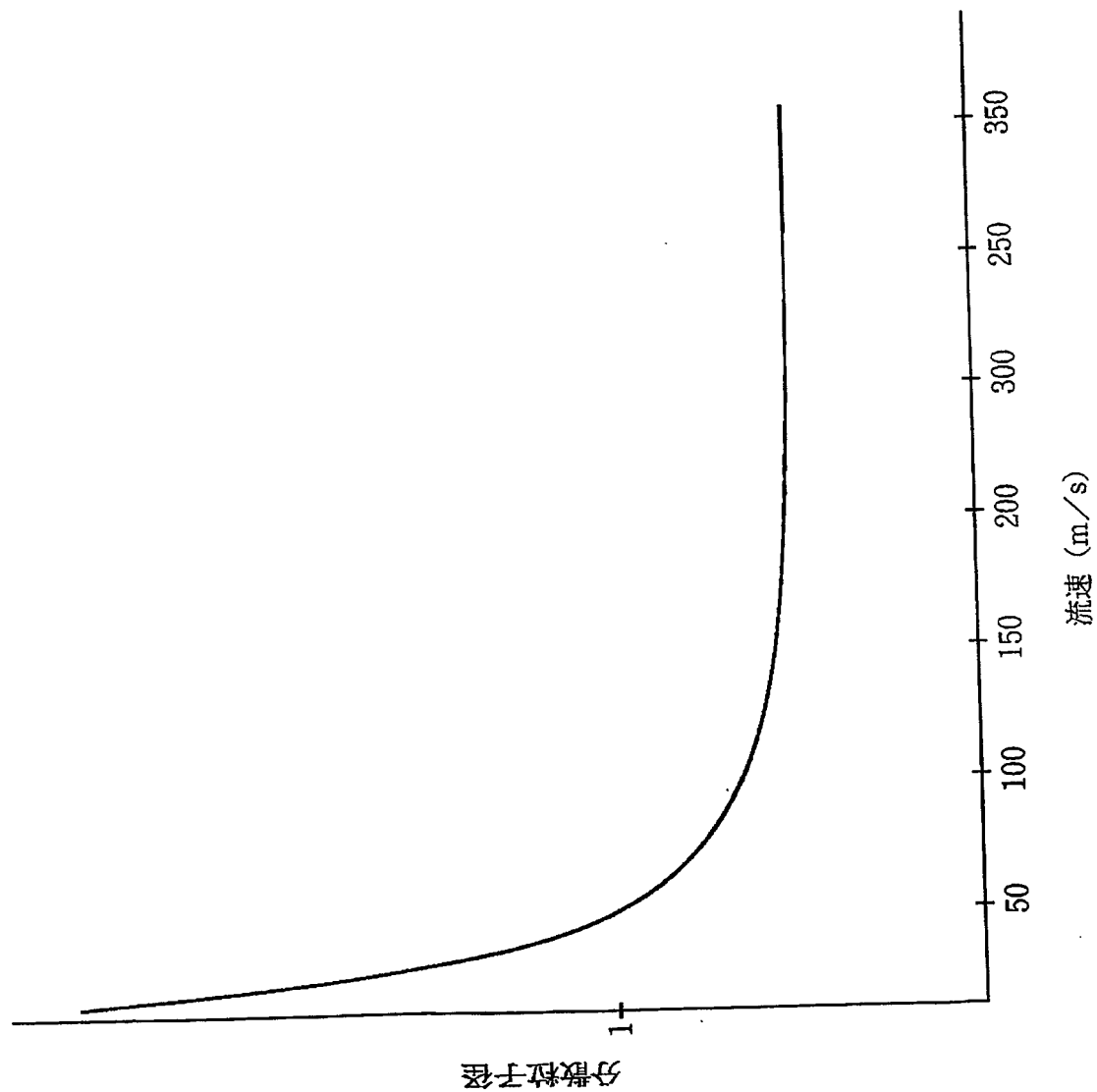
10/27

# 第 10 図



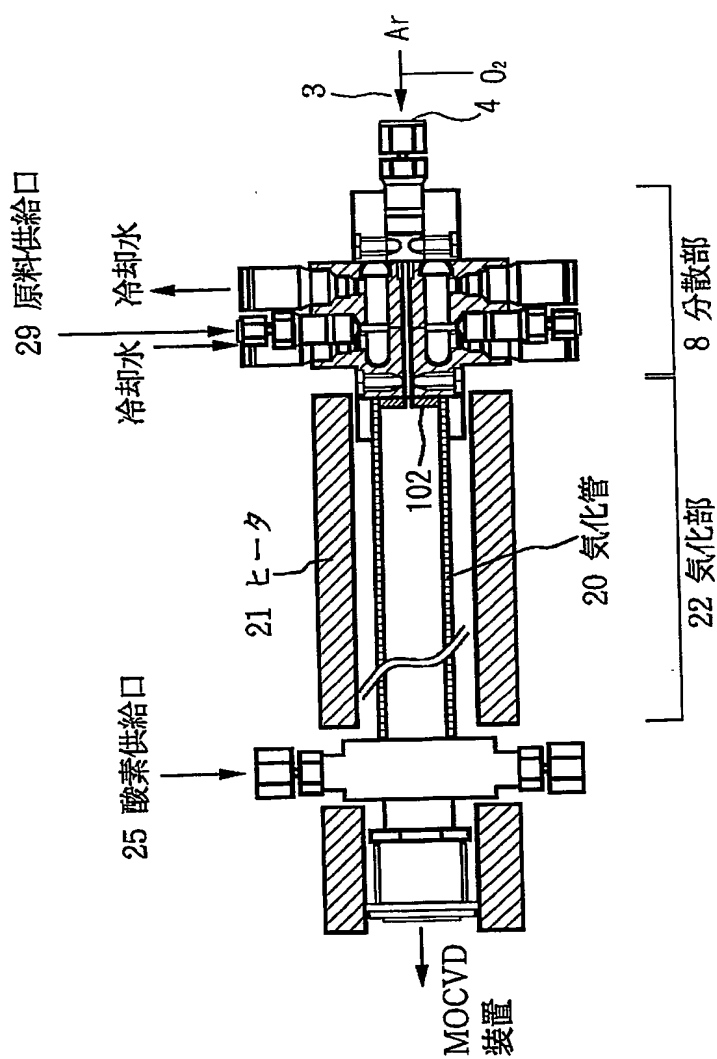
11/27

# 第 1 1 図

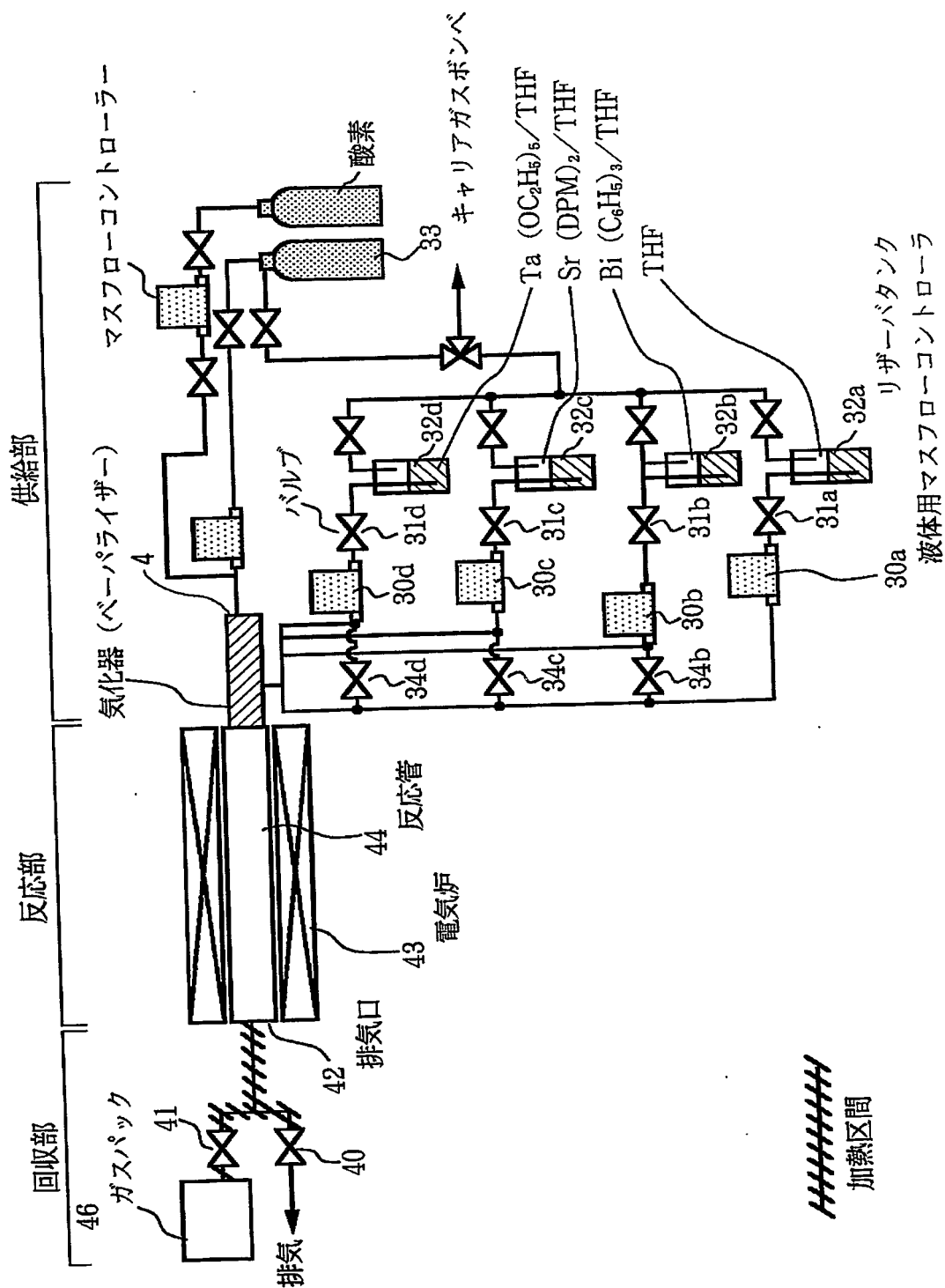


12/27

## 第 1 2 図

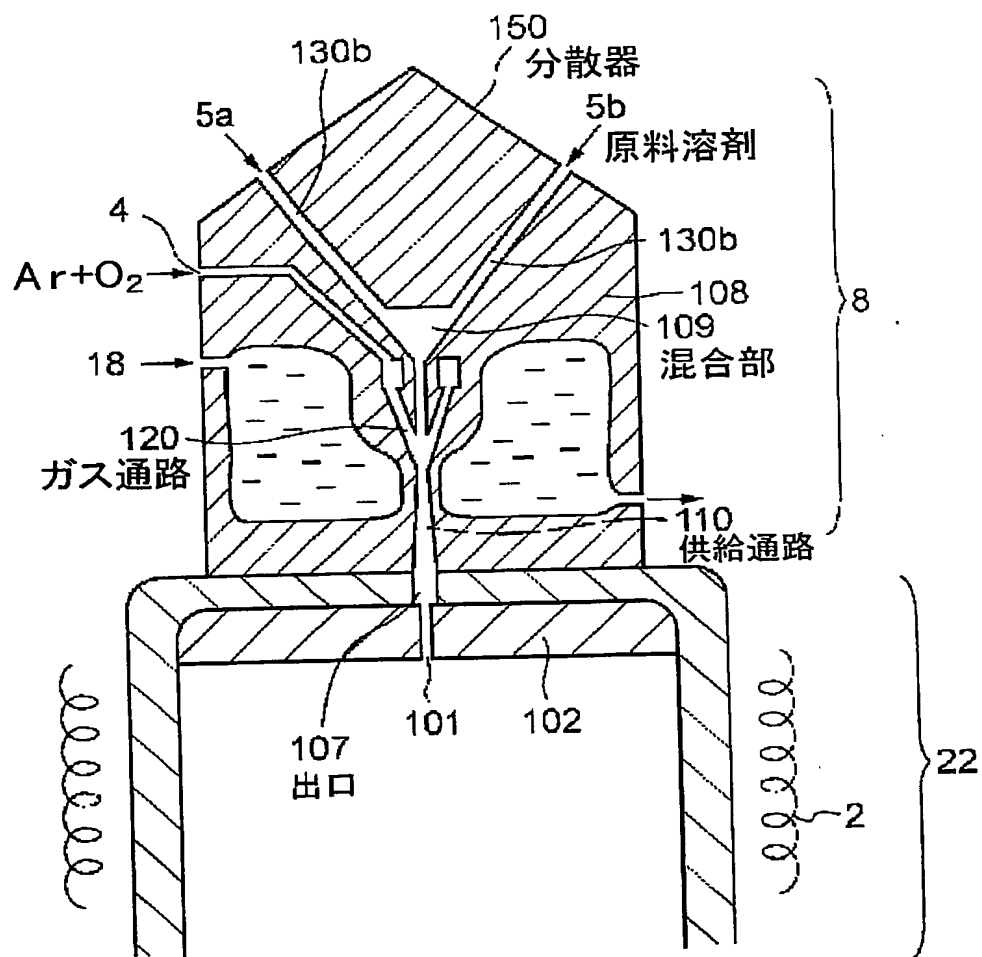


## 第 1 3 図

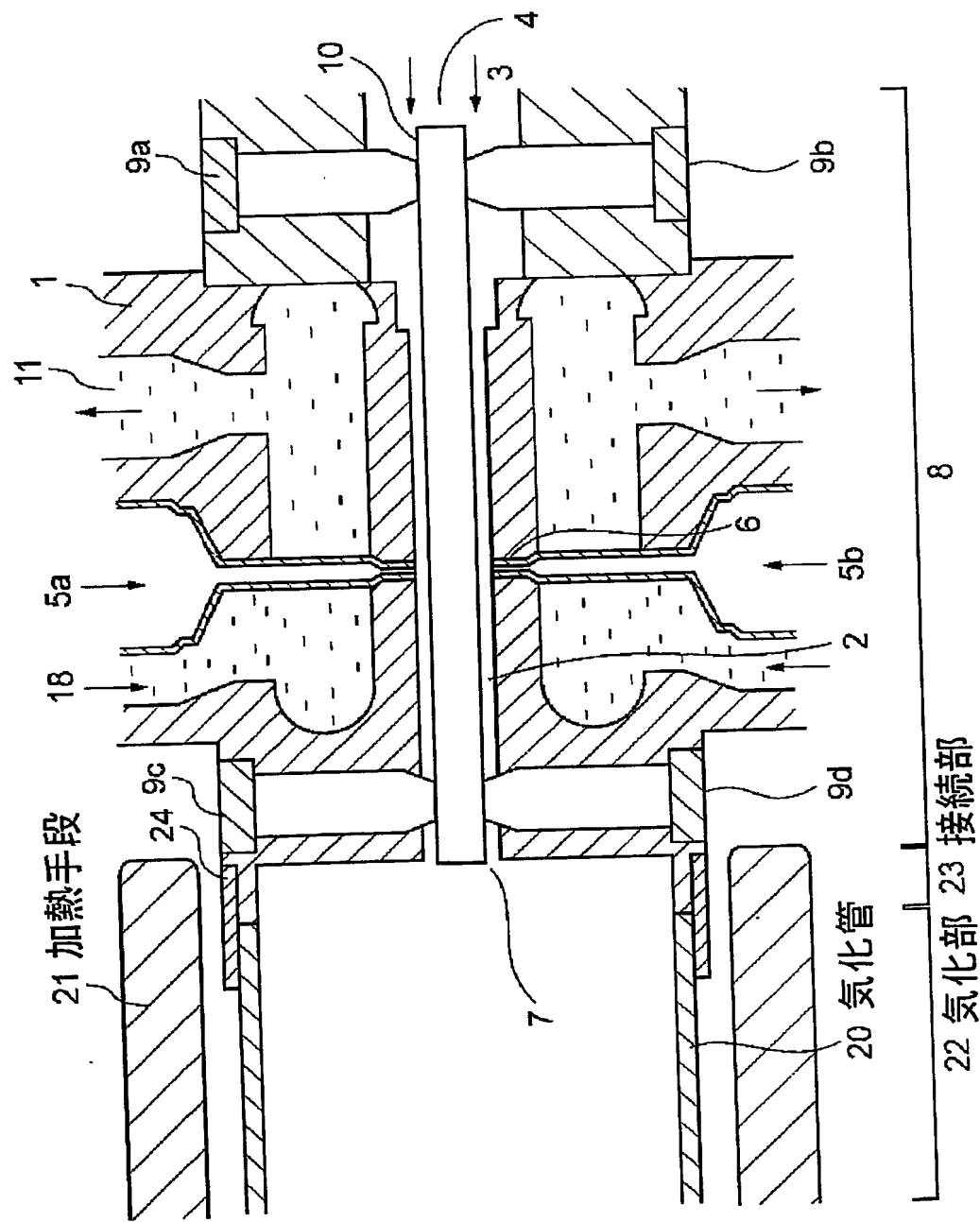


14/27

## 第 1 4 図

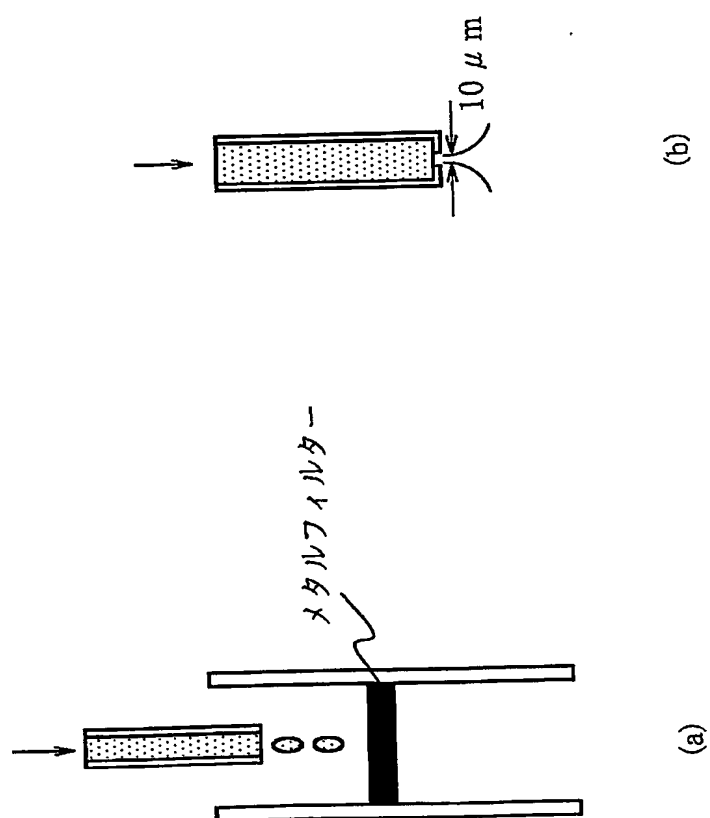


第 1 5 図



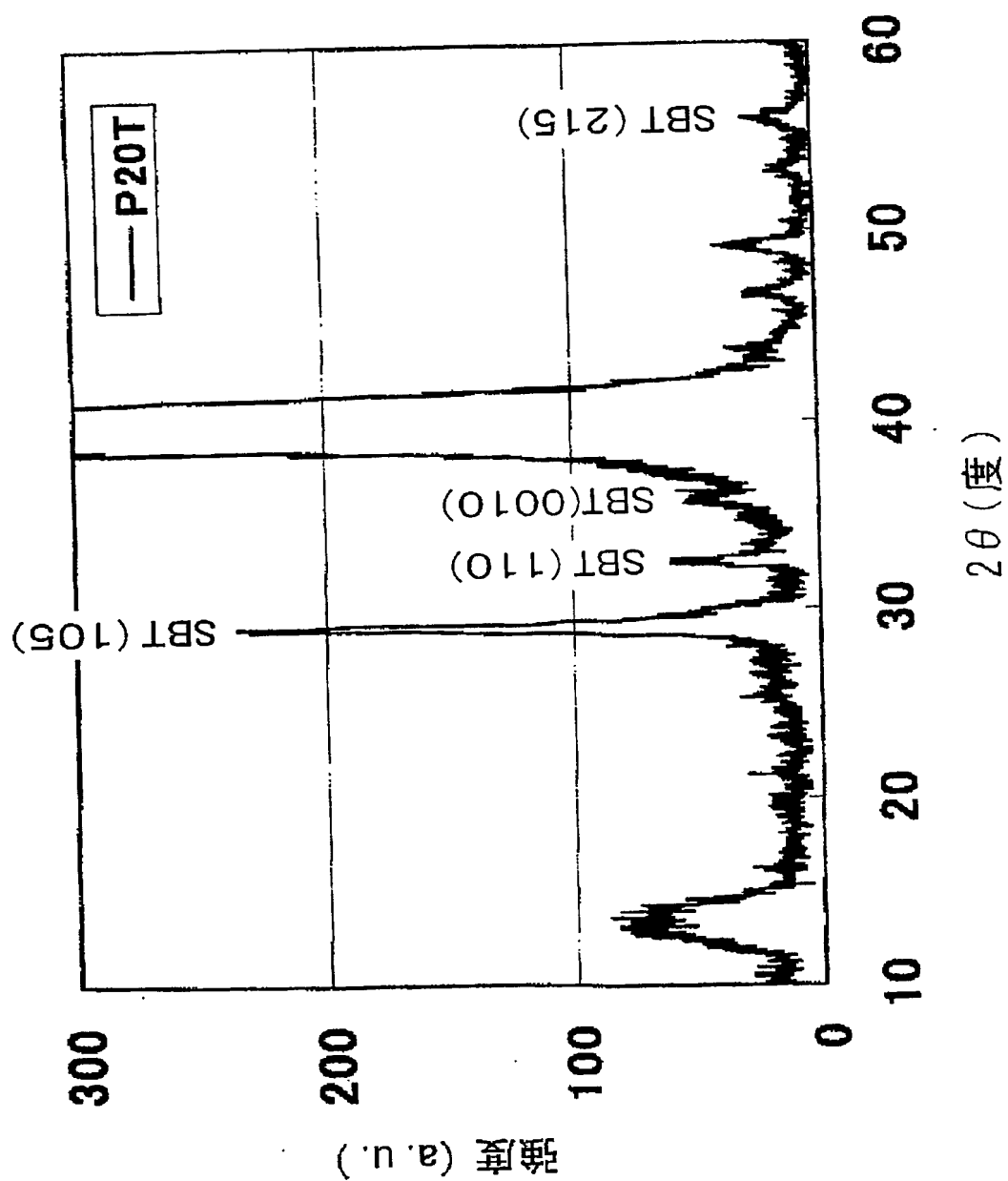


## 第 1 6 図

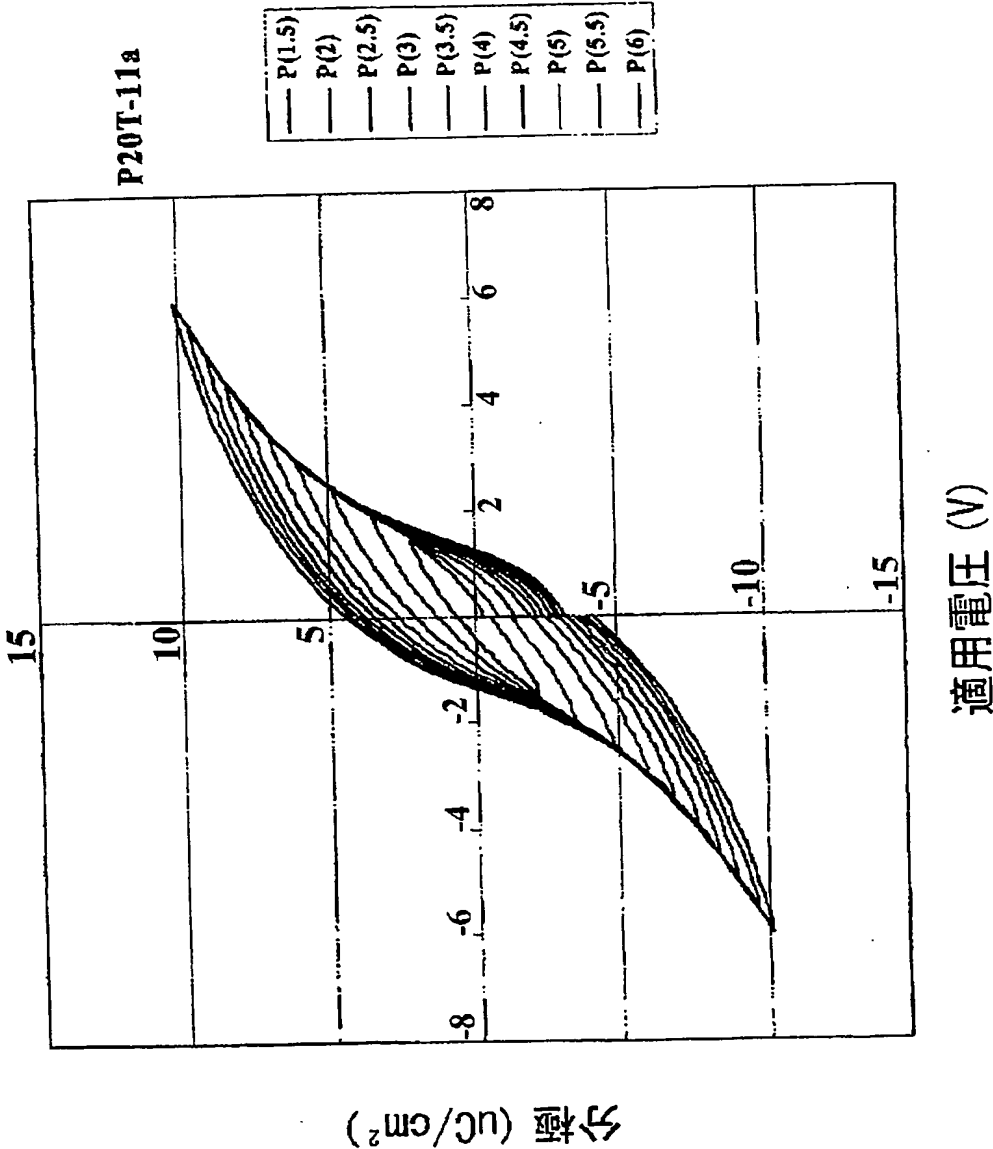


17/27

## 第 1 7 図

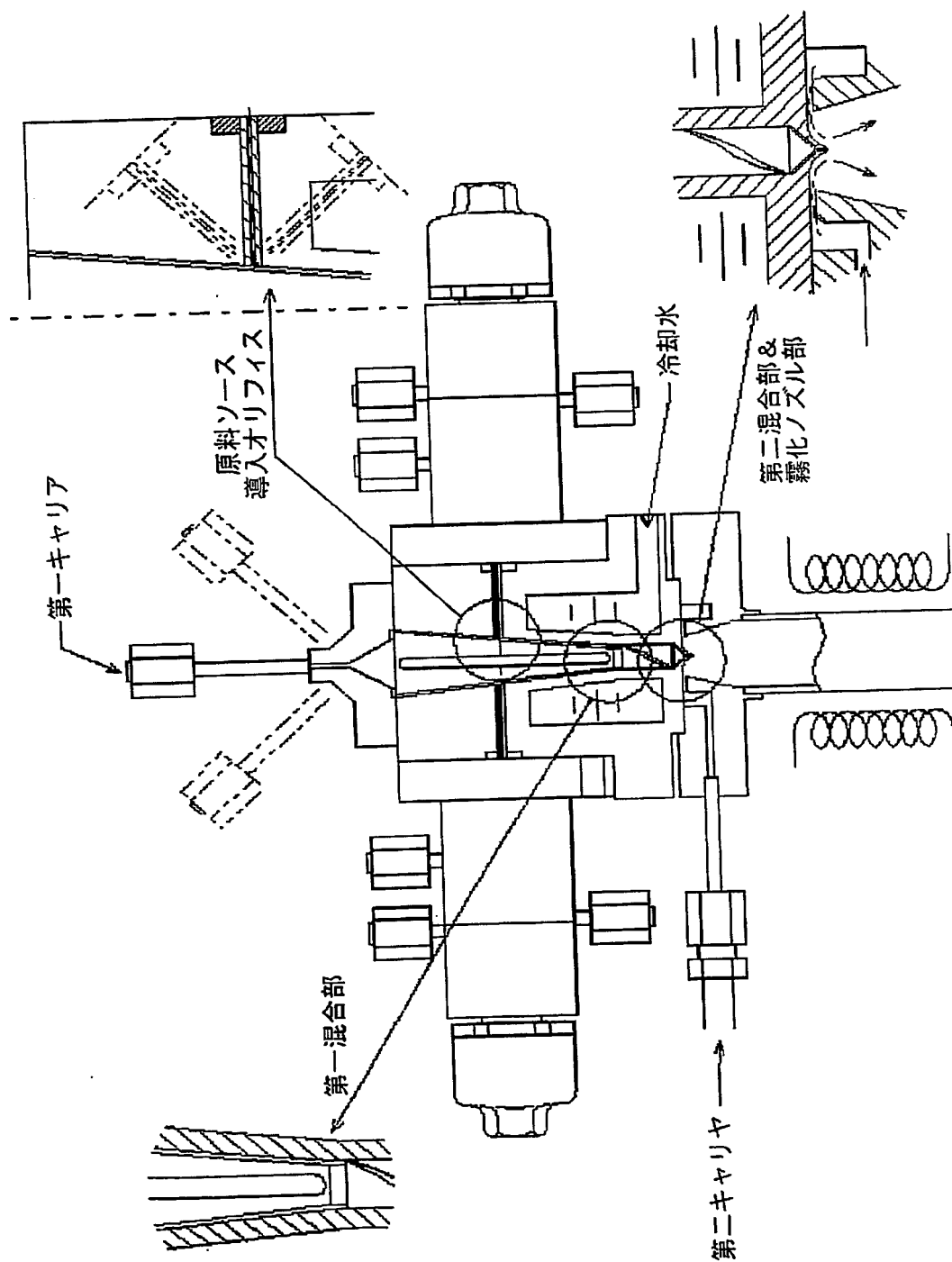


第 1 8 図



19/27

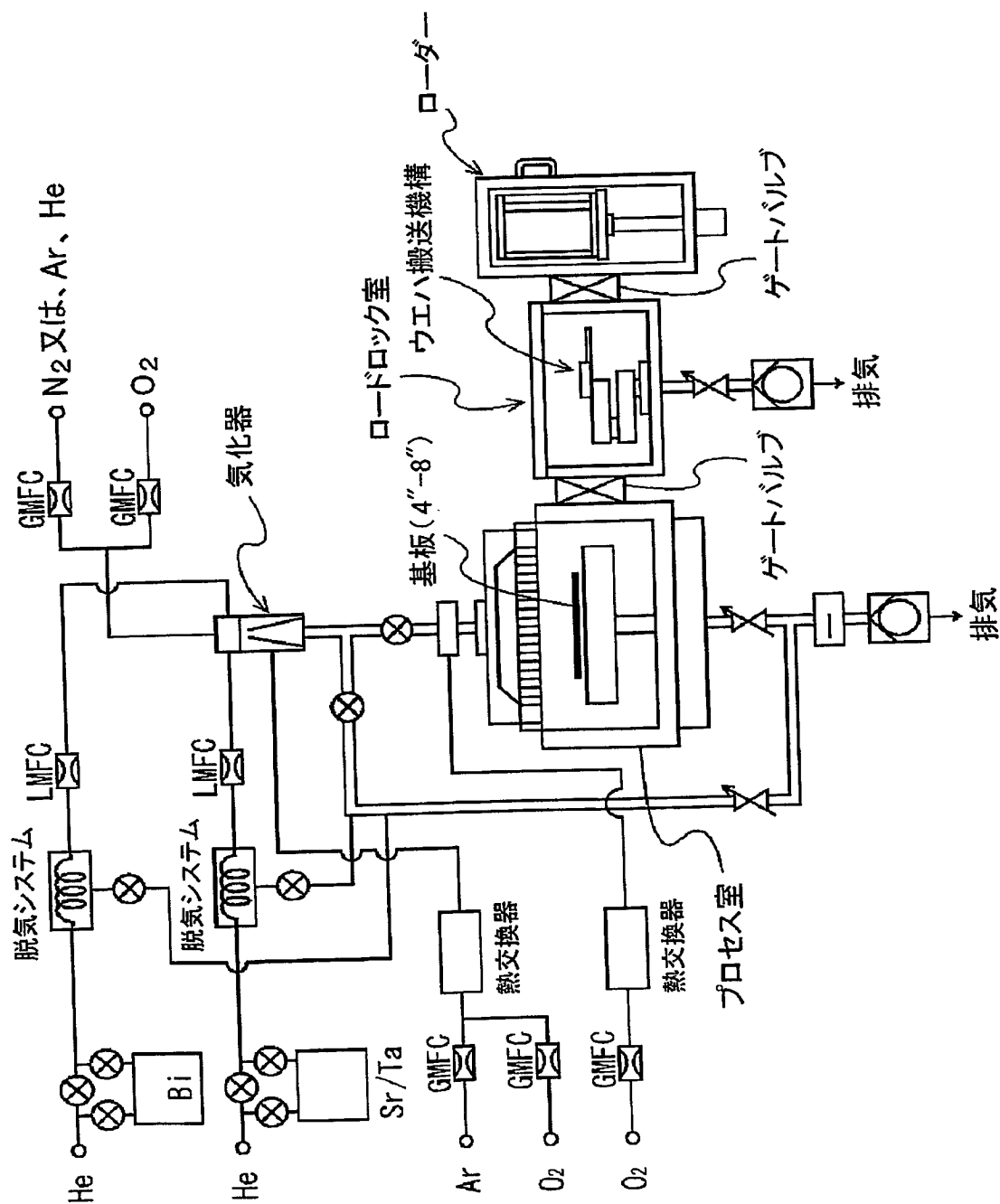
## 第 1 9 図



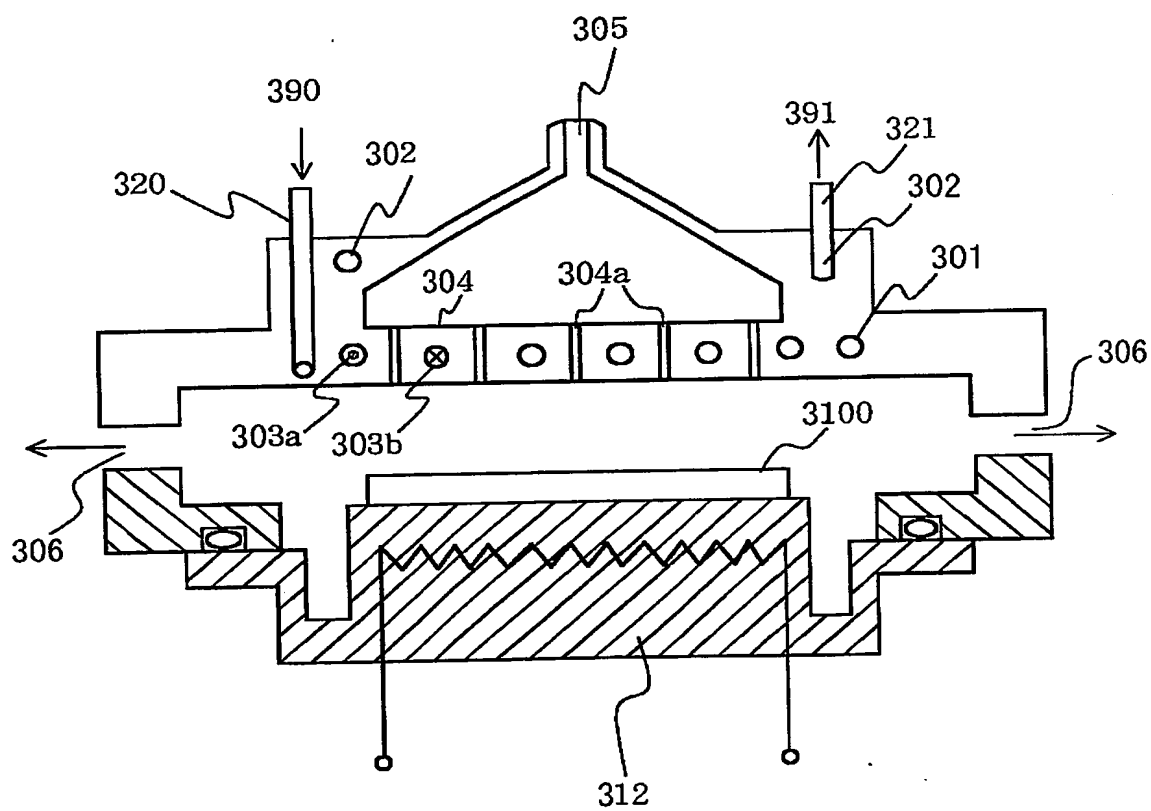


21/27

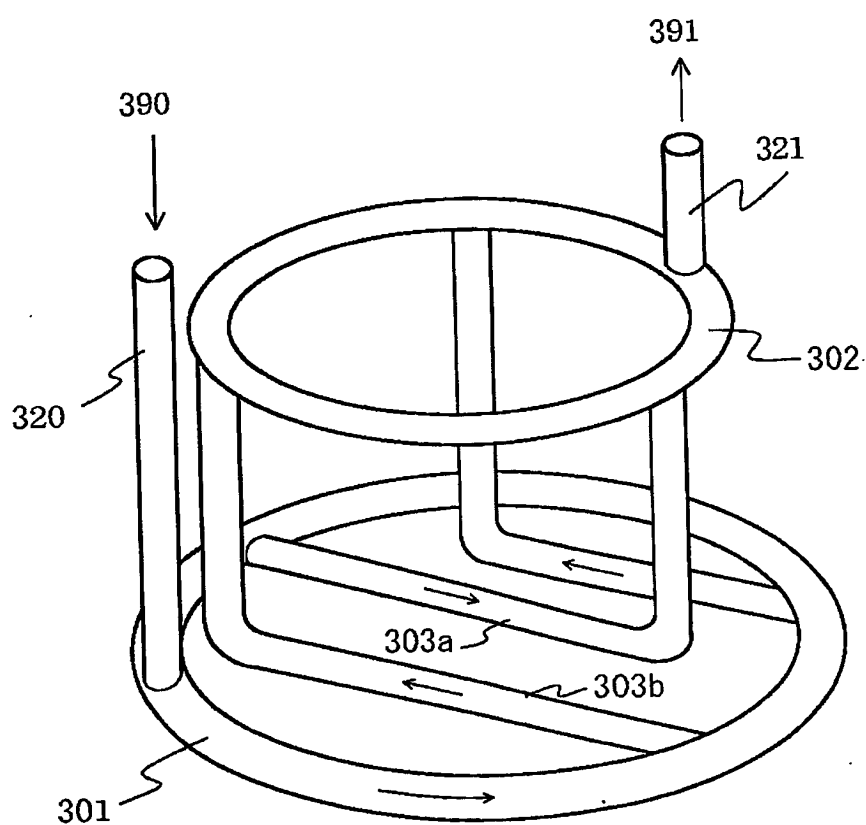
## 第 2 1 図



## 第 2 2 図

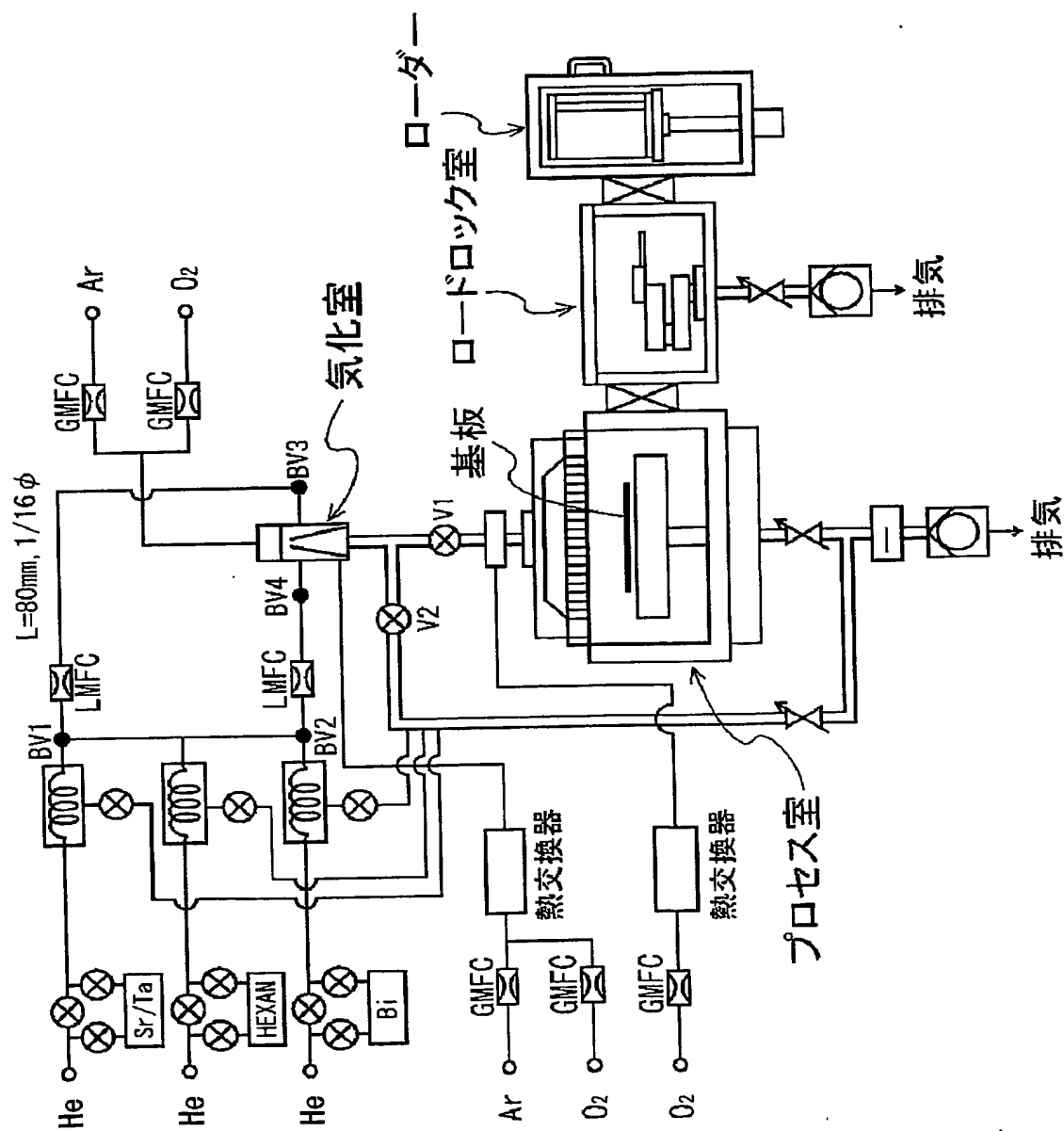


## 第 2 3 図

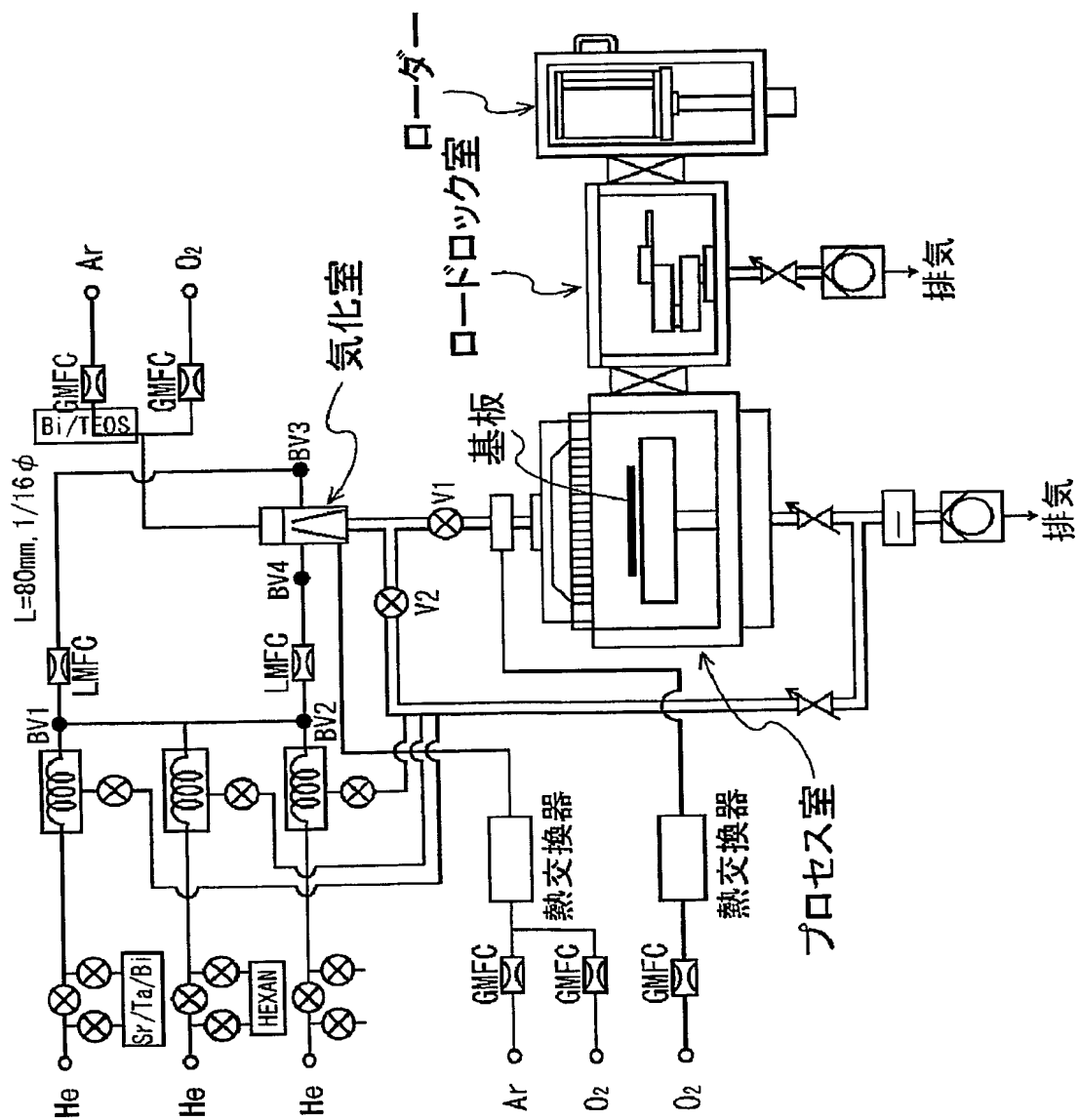




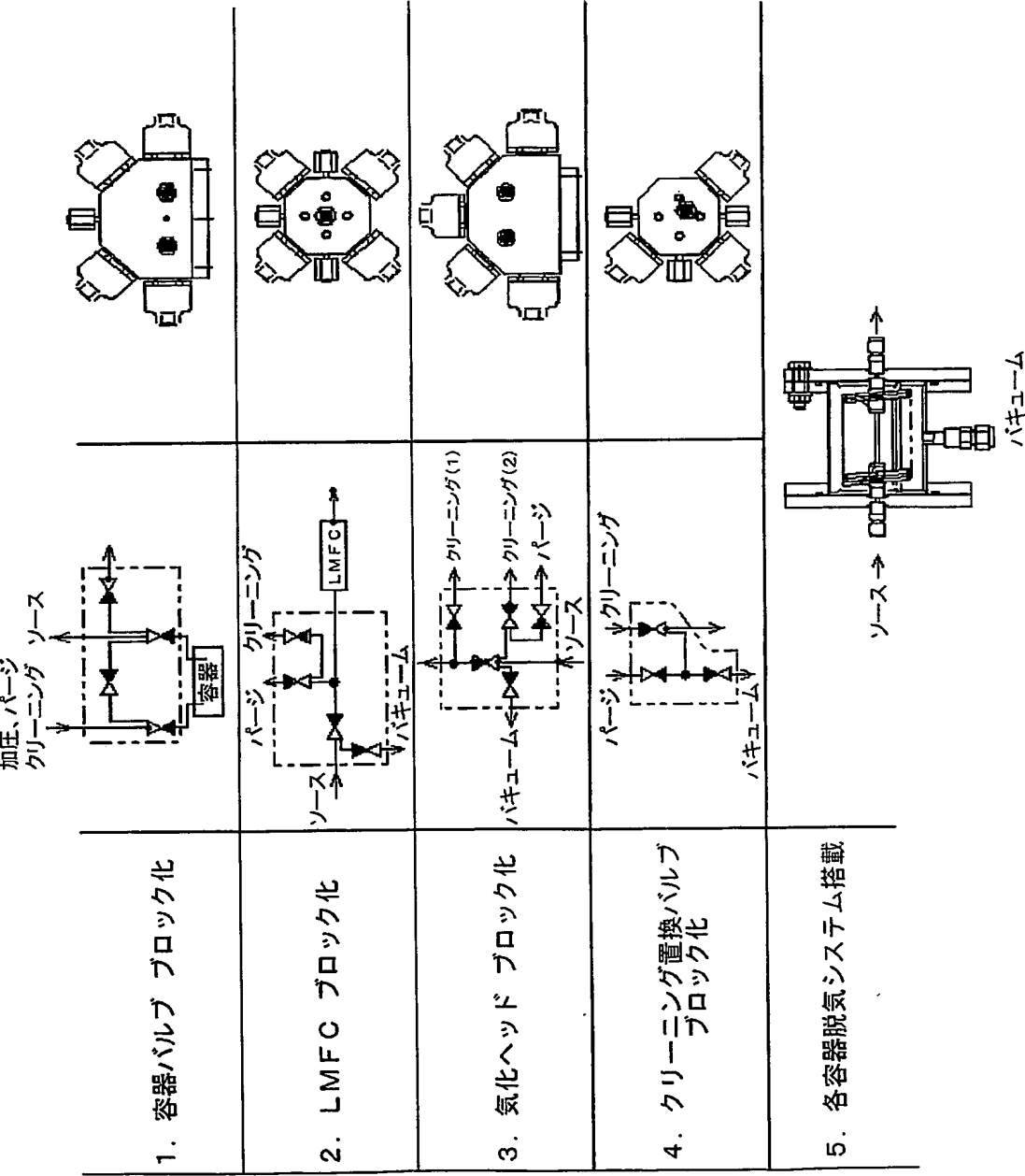
## 第 2 4 図



## 第 2 5 図



第 2 6 図





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03270

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2000-192243 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Full text (Family: none)	1-3, 7 4-6
Y A	JP 11-288926 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Full text (Family: none)	1-3, 7 4-6
Y	EP 1113089 A1 (Applied Materials, Inc.), 04 July, 2001 (04.07.01), Par. No. [0029] & JP 2001-247967 A Par. No. [0025]	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
09 June, 2003 (09.06.03)

Date of mailing of the international search report  
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/03270

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-216150 A (Kabushiki Kaisha Watanabe Shoko), 04 August, 2000 (04.08.00), Page 5, column 8, line 44 to page 6, column 9, line 4; Par. No. [0085]	1-3, 7
A	Page 5, column 8, Par. Nos. [0073], [0083]	13
A	Full text (Family: none)	11, 12, 14-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2000-192243 A (日新電機株式会社) 2000.07.11, 全文, (ファミリーなし)	1-3, 7 4-6
Y A	JP 11-288926 A (日新電機株式会社) 1999.10.19, 全文, (ファミリーなし)	1-3, 7 4-6
Y	EP 1113089 A1 (Applied Materials, Inc.) 2001.07.04, 段落【0029】 & JP 2001-247967 A, 段落【0025】	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立



4R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A A	JP 2000-216150 A (株式会社渡邊商行) 2000.08.04, 第5頁第8欄第44行～第6頁第9欄第4行の段落【0085】 , 第5頁第8欄【0073】 , 【0083】 , 全文, (ファミリーなし)	1-3, 7 13 11, 12, 14-16



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**